



**David Filipe
Ramos Silva**

**Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as
características do biocombustível**



**David Filipe
Ramos Silva**

Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia do Ambiente, realizada sob a orientação científica do Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva, Professor Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro e co-orientação da Doutora Ana Paula Duarte Gomes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT no âmbito do projecto PTDC/AMB/73364/2006
“Caracterização da biomassa de arbustos da floresta (mato) e processamento para a preparação de um combustível sólido”.

o júri

Presidente

Professor Doutor Luís António da Cruz Tarelho

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Vogais

Professor Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva

Professor Auxiliar da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes

Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro

Professora Doutora Maria do Carmo Felgueiras e Sousa Magalhães

Professora Adjunta da Escola Superior Agrária de Coimbra

agradecimentos

A realização da presente dissertação recorreu a um vasta colaboração de pessoas e instituições que, de uma forma ou outra, proporcionaram o enriquecimento do meu conhecimento e a motivação para a execução deste trabalho. Deste modo, apresento os meus maiores e sinceros agradecimentos:

Ao orientador Prof. Doutor José de Jesus Figueiredo da Silva e co-orientadora Prof.^a Doutora Ana Paula Duarte Gomes por toda a dedicação e apoio incondicional prestado ao longo do trabalho de campo e laboratorial, pela partilha de conhecimento na interpretação e compreensão dos resultados experimentais, pelas críticas e sugestões levantadas ao longo da redacção da dissertação, pela grande disponibilidade que sempre apresentaram e, também, pelos bons momentos de convívio e de amizade vividos.

Ao Prof. Doutor Luís António da Cruz Tarelho e aos seus pais pela ajuda preciosa durante o trabalho de campo e pela partilha de sabedoria. Não podendo esquecer a sua amabilidade na disponibilidade do terreno, onde se realizou a investigação, e pelos inesquecíveis momentos de amizade e convívio que se proporcionaram.

Às técnicas de laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento pela ajuda no decorrer do trabalho laboratorial.

Aos meus pais Augusto Oliveira da Silva e Maria Isabel Estêvão Ramos pela paciência e pelos diversos apoios prestados durante todo o meu percurso académico.

Aos meus camaradas, em especial à Adelina Pinto, da Associação Portuguesa de Educação Ambiental por toda a força e confiança que sempre depositaram no meu trabalho, pelas palavras amigas e pela motivação e encorajamento que sempre transmitiram-me para o prosseguimento com os estudos de mestrado e de doutoramento num futuro bastante próximo.

À minha tia Alda Ramos pelo carinho e sorriso sempre demonstrados.

Aos meus amigos que sempre estiveram do meu lado nas horas mais complicadas, demonstrando o carinho e consideração que têm pela minha pessoa.

Aos colegas de curso que acompanharam-me desde o primeiro dia que entrei na Universidade de Aveiro.

A todos aqueles que, directa ou indirectamente, contribuíram para que este trabalho fosse possível.

A todos um BEM-HAJA!

palavras-chave

Biomassa florestal, biocombustíveis, análise imediata, cinza, bomba calorimétrica, poder calorífico, elementos majoritários, elementos solúveis.

resumo

A floresta ocupa em Portugal cerca de 38% do território e tem uma grande importância económica, social e ambiental. Contudo, as alterações económicas e sociais das últimas décadas levaram ao abandono da utilização de mato e de lenha que passaram a acumular-se na floresta. Esta acumulação de biomassa no sub-coberto da floresta conduziu ao aumento do número de incêndios florestais. Por outro lado, as operações de limpeza da floresta devem ter em conta o impacto sobre o solo da floresta.

O trabalho de investigação apresentado nesta dissertação tem como objectivo principal o estudo do envelhecimento da biomassa em condições naturais na floresta, estando sujeita à lixiviação pela água da chuva, à biodegradação por contacto com o solo e à secagem ao ar. Os efeitos destes processos foram avaliados através da amostragem de biomassa de arbustos presentes no sub-coberto (mato) para determinação dos teores de humidade, cinza, matéria volátil, carbono fixo e elementos solúveis e totais, e por fim, do poder calorífico através de uma bomba calorimétrica seca. O procedimento incluiu o corte de espécies de tojo, urze, silva, esteva, pinheiro-bravo e acácia, com e sem destroçamento, e o acondicionamento da biomassa em pilhas próximas ao local de corte. A amostragem de cada espécie que foi incluída nas pilhas realizou-se nos meses de Novembro, Janeiro e Abril, sendo as amostras posteriormente subdivididas em partes verdes e castanhas, trituradas e preservadas para posterior análise laboratorial.

Os resultados revelaram que, durante o envelhecimento da biomassa das pilhas na floresta, o teor de cinza nas amostras de espécimes inteiros diminuiu para valores inferiores a 3% bs, enquanto nas pilhas com biomassa destroçada aumentou devido à biodegradação e mistura com solo. O poder calorífico inferior (PCI) da biomassa inteira diminuiu ao longo do tempo, encontrando-se na gama de 17 a 19,5 MJ/Kg bs. Nas pilhas com biomassa destroçada observou-se a mesma evolução, mas o poder calorífico foi menor devido ao processo de biodegradação que foi mais acentuado. A precipitação influenciou fortemente o teor de humidade da biomassa desde Novembro até meados de Fevereiro, diminuindo drasticamente o PCI deste material. A análise dos elementos solúveis e totais das amostras de biomassa permitiu concluir que o cloreto e o potássio são os elementos mais facilmente removidos por lixiviação, melhorando deste modo a qualidade do biocombustível. Estes resultados evidenciam o potencial da biomassa arbustiva para a produção de energia e mitigação de gases com efeito de estufa, salientando a importância do envelhecimento da biomassa na redução dos impactos ambientais associados às operações de corte e remoção.

keywords

Forest biomass, biofuels, proximate analysis, ash, bomb calorimeter, heating value, major elements, soluble elements.

abstract

In Portugal, the forest occupies nearly 38% of its territory and plays an important economical, social and environmental role. However, the economic and social changes of the last decades contributed to stopping the use of shrub and fuel wood leading to its accumulation in the forest. This accumulation of biomass in the forest shrub layer leads to the rise of forestry fires. Also, the forest cleaning operations must bear in mind the impact on the forest soil.

The main goal of the research work presented in this dissertation is the study of the aging of biomass in the forest natural conditions, which is subjected to the leaching by the rain, to the biodegradation due to the fact that it is in contact with the forest soil and also to air drying. The effects of these processes were studied based on the biomass sampling of bushes from the shrub layer to measure the content of humidity, ash, volatile matter, fixed carbon, total and soluble elements, and lastly the heating value through the use of a dry bomb calorimeter. The procedure includes cutting specimens of gorse, heath, bramble, rockrose, pine and acacia, with or without wood chipping, and the storage of biomass in a nearby place. The sampling of each species included in the piles took place in November, January and April, and the specimens were subdivided into green and brown fractions, milled and preserved for further laboratory analysis.

The results revealed that upon the aging process of the biomass placed in piles in the forest, the ash content from complete specimens was reduced to less than 3% (dry basis), while it rose in the piles of shipped biomass due to the biodegradation and mixing with soil. The lower heating value (LHV) of global biomass decreased with time, so that it reached the range between 17 and 19.5 MJ/Kg (dry basis). There was a similar evolution in the shipped biomass piles, but the heating value was lower because of a faster biodegradation process. The rainfall influenced strongly the humidity content of biomass since November till mid February, which led to the decrease of LHV of that material. The analysis of soluble and total elements in the biomass showed that chloride and potassium are the elements that are easily removed by leaching which contributes for a higher quality of biofuel. These results point out to the potential of shrub biomass use in the production of energy without causing greenhouse gas emission and show the importance of biomass aging in the decrease of environmental impacts associated with cutting and removing the shrub from the forest.

Índice

1	Introdução	1
1.1	Motivação da investigação	1
1.2	Objectivos da investigação	3
1.3	Plano de trabalho.....	4
1.4	Organização da tese.....	5
2	Bioenergia	7
2.1	Os biocombustíveis	7
2.2	A biomassa florestal na política energética nacional e europeia	11
2.3	Perspectivas futuras em bioenergia	15
2.4	Impactes das culturas energéticas sobre o ambiente e coesão social.....	16
2.5	O futuro da utilização do potencial de biomassa florestal.....	17
3	A floresta como produtora de biocombustível sólido.....	19
3.1	A biomassa florestal: recurso renovável	19
3.2	A floresta portuguesa.....	21
3.2.1	Distribuição e avaliação da disponibilidade de recursos florestais.....	22
3.2.2	Distribuição e utilização tradicional da biomassa arbustiva.....	24
3.2.3	Principais ameaças à sobrevivência da floresta	26
3.2.4	A importância da floresta na economia nacional e a sua gestão sustentável	27
3.3	Impactes ambientais resultantes da remoção da biomassa florestal residual e respectivas medidas preventivas	30
3.4	Obstáculos ao progresso da valorização da biomassa florestal à micro-escala	31
4	Controlo, valorização e impacto das características da biomassa florestal.....	35
4.1	Operações de logística e tratamento da biomassa florestal	35
4.2	Pré-tratamento da biomassa	37
4.2.1	Destroçamento e densificação	38
4.2.2	Lixiviação	39
4.2.3	Secagem e acondicionamento	40
4.3	Processos de conversão termoquímica da biomassa florestal.....	41
4.4	Impactes das características da biomassa florestal sobre o ambiente e sistemas de combustão	44
4.4.1	Características químicas da biomassa florestal	45
4.4.2	Características físicas da biomassa florestal	46
4.4.3	Impactes sobre o ambiente e sistemas de combustão	47
4.4.4	Poder calorífico da biomassa florestal	49

5	Metodologia experimental.....	53
5.1	Metodologia de campo	53
5.1.1	Localização e caracterização da área de estudo.....	54
5.1.2	Método de amostragem.....	56
5.1.3	Identificação e selecção das espécies arbustivas	58
5.1.4	Montagem e caracterização das pilhas de biomassa	59
5.1.5	Caracterização da precipitação e temperatura ambiente na área de estudo.....	61
5.1.6	Determinação da evolução do processo de secagem da biomassa na floresta .	63
5.1.7	Determinação da densidade de biomassa nos quadrados de amostragem	65
5.2	Metodologia laboratorial	66
5.2.1	Codificação das amostras de biomassa	66
5.2.2	Determinação do peso seco ao ar no laboratório	67
5.2.3	Preparação e preservação das amostras de biomassa	69
5.2.4	Determinação do peso seco a 105 °C e da humidade total.....	69
5.2.5	Determinação do teor em cinza	70
5.2.6	Determinação do teor em matéria volátil e carbono fixo.....	72
5.2.7	Determinação do poder calorífico	74
5.2.7.1	Princípios de funcionamento da bomba calorimétrica.....	74
5.2.7.2	Procedimento experimental dos ensaios calorimétricos	80
5.2.7.3	Outputs	85
5.2.7.4	Cálculo do poder calorífico inferior	88
5.2.8	Determinação da concentração de elementos maioritários da biomassa	90
5.2.8.1	Determinação da concentração dos elementos solúveis da biomassa	91
5.2.8.2	Determinação da concentração dos elementos totais da biomassa	93
6	Resultados e discussão	97
6.1	Resultados do trabalho de campo.....	97
6.1.1	Análise da precipitação e temperatura ambiente.....	97
6.1.2	Distribuição de diâmetros de Pinheiro-Bravo.....	101
6.1.3	Evolução da secagem dos fardos de biomassa na floresta	102
6.1.4	Densidade da biomassa florestal na área de estudo.....	105
6.2	Resultados laboratoriais	108
6.2.1	Análise imediata das amostras de biomassa.....	109
6.2.2	Estudo do efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível	113
6.2.2.1	Humidade total	114
6.2.2.2	Cinza	119
6.2.2.3	Poder calorífico	125

6.2.2.4	Concentração de elementos solúveis e totais da biomassa.....	132
6.2.3	Densidade energética na área de estudo	158
7	Conclusões.....	161
	Bibliografia	165
	Anexo A – Bioenergia.....	173
	Anexo B – A floresta como produtora de biocombustível sólido	177
	Anexo C – Procedimentos e métodos experimentais.....	179
	Anexo D – Resultados experimentais	205
	Anexo E – Calibração e controlo da qualidade analítica	229

Índice de Figuras

Figura 1 – Os biocombustíveis: matéria-prima e processos de conversão (BCSD Portugal, 2008).	8
Figura 2 – Ciclo do Carbono (Gominho e Pereira, 2008).	20
Figura 3 – Percentagem de abundância de diversos povoamentos florestais, em 2005-2006 (DGRF, 2007).	23
Figura 4 – Distribuição geográfica de algumas espécies arbustivas em Portugal Continental (UTAD, 2009).	26
Figura 5 – Etapas de exploração e processamento da biomassa florestal (Staiss e Pereira, 2001; Van Loo e Koppejan, 2003; CBE, 2008; Netto, 2008).	36
Figura 6 – Evolução do PCS, PCI e humidade das amostras de <i>Ulex europaeus</i> , recolhidas ao longo do tempo, da localidade de Brión – A Coruña (Regueira <i>et al.</i> , 2004).	51
Figura 7 – Localização geográfica da localidade de Vilamar, das parcelas de amostragem e das pilhas de biomassa.	54
Figura 8 – Local de amostragem da parcela 1 (imagem do lado esquerdo) e zona de montagem das pilhas de biomassa (imagem do lado direito).	55
Figura 9 – Quadrado de amostragem 1 antes (imagem da esquerda) e após corte do mato (imagem da direita).	57
Figura 10 – Pilhas de biomassa I, II, III e IV.	61
Figura 11 – Fardos para secagem da biomassa na floresta.	64
Figura 12 – Secagem da biomassa no laboratório.	68
Figura 13 – Calorímetro CAL2K-ECO e posto de abastecimento de oxigénio CAL2K-3.	75
Figura 14 – Bomba CAL2K-4 e suporte para a tampa da bomba, com respectivos acessórios.	76
Figura 15 – Pormenor da montagem da tampa da bomba, com os respectivos eléctrodos, e do cadinho contendo a amostra de biomassa triturada e seca (Legenda: 1 – fio de algodão; 2 – arame; 3 – eléctrodo central).	76
Figura 16 – Montagem laboratorial de todo o equipamento envolvido na determinação do poder calorífico superior da biomassa.	80
Figura 17 – Output da evolução da temperatura medida durante um ensaio na bomba calorimétrica.	85
Figura 18 – Ciclo de determinação do PCS das amostras de biomassa.	87
Figura 19 – Output da evolução da diferença de temperatura medida durante um ensaio na bomba calorimétrica.	87
Figura 20 – Output do ficheiro de dados Excel dos ensaios calorimétricos realizados.	88

Figura 21 – Variação da precipitação acumulada na Estação Meteorológica da Estrada de Vagos e no pluviômetro manual durante o tempo de envelhecimento da biomassa.	98
Figura 22 – Precipitação acumulada na área de estudo durante o tempo de envelhecimento da biomassa.....	99
Figura 23 – Evolução da temperatura ambiente na Praia de Mira durante o tempo de envelhecimento da biomassa.	100
Figura 24 – Frequência relativa dos tamanhos de caules de pinheiro-bravo por classes de diâmetro.	101
Figura 25 – Variação da massa dos fardos de biomassa, proveniente do quadrado 1 e 2, durante a secagem na floresta e respectiva precipitação diária, em mm H ₂ O, e temperatura ambiente diária, em °C.....	103
Figura 26 – Variação da massa dos fardos de biomassa, proveniente do quadrado 3, durante a secagem na floresta e respectiva precipitação diária, em mm H ₂ O, e temperatura ambiente diária, em °C.	104
Figura 27 – Teor médio em matéria volátil, em % bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem.	110
Figura 28 – Correlação entre o teor médio de matéria volátil e de cinza da biomassa da 1ª amostragem.	112
Figura 29 – Teor médio em carbono fixo, em % bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem.	113
Figura 30 – Comparação da humidade total média da biomassa das pilhas, em % btq, com a precipitação diária, em mm H ₂ O, e temperatura ambiente diária, em °C, durante o tempo de envelhecimento.....	116
Figura 31 – Evolução do teor médio em cinzas da biomassa das pilhas, em % bs, durante o tempo de envelhecimento.	120
Figura 32 – Evolução do PCS, em MJ/Kg bs, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.....	126
Figura 33 – Evolução do PCI, em MJ/Kg bssc, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.....	127
Figura 34 – Evolução do PCI, em MJ/Kg bs, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.....	129
Figura 35 – Evolução do PCI, em MJ/Kg btq, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.....	130
Figura 36 – Evolução do teor de cloreto solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III durante o tempo de envelhecimento.	134
Figura 37 – Evolução do teor de cloreto solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.....	135

Figura 38 – Teor de potássio solúvel e total, em % bs, na biomassa verde das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.	138
Figura 39 – Evolução do teor de potássio solúvel e total, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.	139
Figura 40 – Teor de potássio total, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.	140
Figura 41 – Teor de potássio solúvel e total, em % bs, na biomassa recolhida na localidade de Talhadas.	141
Figura 42 – Evolução do teor de sódio solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III durante o tempo de envelhecimento.	144
Figura 43 – Evolução do teor de sódio solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.	145
Figura 44 – Teor de magnésio solúvel e total, em % bs, na biomassa verde das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.	147
Figura 45 – Evolução do teor de magnésio solúvel e total, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.	148
Figura 46 – Teor de magnésio total, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.	149
Figura 47 – Teor de magnésio solúvel e total, em % bs, na biomassa recolhida na localidade de Talhadas.	150
Figura 48 – Teor de cálcio solúvel e total, em % bs, na biomassa verde das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.	152
Figura 49 – Evolução do teor de cálcio solúvel e total, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.	153
Figura 50 – Teor de cálcio total, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.	154
Figura 51 – Teor de cálcio solúvel e total, em % bs, na biomassa recolhida na localidade de Talhadas.	155
Figura 52 – Comparação entre os teores de elementos solúveis, em % bs, da biomassa das quatro pilhas durante o tempo de envelhecimento.	157
Figura 53 – Comparação entre os teores de elementos totais, em % bs, da biomassa das quatro pilhas durante o tempo de envelhecimento.	158
Figura 54 – Índices de emissões de GEE na UE-25 em 2006, relativamente aos níveis de 1990 = índice 100 (EUROSTAT, 2009).	173
Figura 55 – Consumo de energia final em Portugal em 2006, em 1000 tep, por fonte de energia e sector (EUROSTAT, 2009).	173

Figura 56 – Consumo de energia final na UE-27 em 2006, em 1000 tep, por fonte de energia e sector (EUROSTAT, 2009).....	174
Figura 57 – Mapas de índice de fitomassa e de risco de incêndio em Portugal Continental (DGEG, 2006).....	174
Figura 58 – Distribuição geográfica das 15 novas centrais termoeléctricas a biomassa florestal em Portugal Continental (DGEG, 2006).....	175
Figura 59 – Distribuição geográfica dos principais povoamentos florestais em Portugal Continental (CELPA, 2008).	177
Figura 60 – Recta de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de cloreto das amostras de biomassa da 1ª e 2ª amostragem.	230
Figura 61 – Recta de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de cloreto das amostras de biomassa da 3ª amostragem.....	230
Figura 62 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 1, para a determinação da concentração de potássio solúvel das amostras de biomassa.....	232
Figura 63 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 2, para a determinação da concentração de potássio solúvel das amostras de biomassa.....	232
Figura 64 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 3, para a determinação da concentração de potássio total das amostras de biomassa.	232
Figura 65 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 4, para a determinação da concentração de potássio total das amostras de biomassa.	233
Figura 66 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 1, para a determinação da concentração de sódio solúvel das amostras de biomassa.....	235
Figura 67 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 2, para a determinação da concentração de sódio solúvel das amostras de biomassa.....	235
Figura 68 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 3, para a determinação da concentração de sódio total das amostras de biomassa.	235
Figura 69 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 4, para a determinação da concentração de sódio total das amostras de biomassa.	236
Figura 70 – Polinómio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de magnésio solúvel das amostras de biomassa.	237
Figura 71 – Polinómio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de magnésio total das amostras de biomassa.	238
Figura 72 – Polinómio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de cálcio solúvel das amostras de biomassa.	239
Figura 73 – Polinómio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de cálcio total das amostras de biomassa.	240

Índice de Tabelas

Tabela 1: Áreas por uso do solo em Portugal Continental, em 2005-2006 (DGRF, 2007).....	22
Tabela 2: Disponibilidade do potencial de biomassa florestal (ADENE e INETI, 2001).	24
Tabela 3: Características físico-químicas dos biocombustíveis sólidos e seus principais impactes (Van Loo e Koppejan, 2003; Obernberger e Thek, 2004).	48
Tabela 4: Diferenças termodinâmicas entre PCS e PCI (Matos, 2008).	49
Tabela 5: Produção de energia eléctrica a partir de resíduos florestais de eucalipto e pinheiro- bravo (Regueira <i>et al.</i> , 2001a).	52
Tabela 6: Caracterização espacial e temporal dos quadrados de amostragem de Vilamar....	58
Tabela 7: Montagem e caracterização das pilhas de biomassa.	60
Tabela 8: Nomenclatura da codificação das amostras de biomassa.	67
Tabela 9: Métodos de detecção utilizados na determinação de elementos majoritários presentes na biomassa.	92
Tabela 10: Densidade das diferentes espécies arbustivas, em g btq/m ² e g bs/m ² , em cada quadrado de amostragem.	106
Tabela 11: Descrição das características das amostras de biomassa recolhidas.	109
Tabela 12: Análise imediata, em % bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem.	112
Tabela 13: Desvio entre os resultados do PCS obtidos através da bomba calorimétrica e correlação empírica de Parikh para a 1ª amostragem.	132
Tabela 14: Densidade energética das diferentes espécies arbustivas, em MJ/m ² btq e MJ/m ² bs, em cada quadrado de amostragem.	159
Tabela 15: Percentagem de espécies de matos mais comuns, existentes em povoamentos florestais de 1995-98 (DGF, 2001).	177
Tabela 16: Dados da precipitação acumulada no pluviómetro manual e na Estação da Estrada de Vagos.	205
Tabela 17: Dados da temperatura ambiente diária registada na Estação Meteorológica da Praia de Mira.	206
Tabela 18: Resultados da frequência absoluta, acumulada e relativa dos diâmetros de caules de pinheiro-bravo.	210
Tabela 19: Resultados das pesagens dos fardos de biomassa, provenientes dos quadrados 1 e 2, durante o processo de secagem na floresta.	211
Tabela 20: Resultados das pesagens dos fardos de biomassa, provenientes do quadrado 3, durante o processo de secagem na floresta.	212
Tabela 21: Resultados da determinação do peso seco ar das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.	212

Tabela 22: Resultados da determinação do peso seco a 105 °C e da humidade total das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.	214
Tabela 23: Resultados da determinação do teor em cinza das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.....	216
Tabela 24: Resultados da determinação do teor em matéria volátil das amostras de biomassa da 1ª amostragem.	217
Tabela 25: Resultados da determinação do poder calorífico superior e inferior das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.	218
Tabela 26: Resultados da determinação da concentração de cloreto nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem.	219
Tabela 27: Resultados da determinação da concentração de potássio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de emissão atómica a comprimento de onda de 466,5 nm.....	220
Tabela 28: Resultados da determinação da concentração de potássio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de emissão atómica a comprimento de onda de 466,5 nm.....	221
Tabela 29: Resultados da determinação da concentração de sódio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 589,0 nm.....	222
Tabela 30: Resultados da determinação da concentração de sódio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 589,0 nm.....	223
Tabela 31: Resultados da determinação da concentração de magnésio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 285,2 nm.....	224
Tabela 32: Resultados da determinação da concentração de magnésio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 285,2 nm.....	225
Tabela 33: Resultados da determinação da concentração de cálcio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 422,7 nm.....	226
Tabela 34: Resultados da determinação da concentração de cálcio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 422,7 nm.....	227
Tabela 35: Resultados da calibração dos ensaios calorimétricos com ácido benzóico.	229
Tabela 36: Resultados da medição da diferença de potencial dos padrões de calibração através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.....	229

Tabela 37: Resultados da medição da diferença de potencial dos brancos e padrão de 335,7 ppm através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.....	230
Tabela 38: Resultados da espectrofotometria de emissão atómica, a comprimento de onda de 766,5 nm, para os padrões de calibração de potássio solúvel e total.	231
Tabela 39: Resultados da espectrofotometria de emissão atómica, a comprimento de onda de 766,5 nm, para os brancos de potássio solúvel e total das diferentes amostragens.	233
Tabela 40: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 589,0 nm, para os padrões de calibração de sódio solúvel e total.	234
Tabela 41: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 589,0 nm, para os brancos de sódio solúvel e total das diferentes amostragens.	236
Tabela 42: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 285,2 nm, para os padrões de calibração de magnésio solúvel e total.	237
Tabela 43: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 285,2 nm, para os brancos de magnésio solúvel e total das diferentes amostragens.	238
Tabela 44: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 422,7 nm, para os padrões de calibração de cálcio solúvel e total.	239
Tabela 45: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 422,7 nm, para os brancos de cálcio solúvel e total das diferentes amostragens.	240

Nomenclatura

A	Área	[m ²]
A _d	Teor de cinza	[% bs]
C _d	Teor de carbono fixo	[% bs]
C _i	Concentração do elemento i solúvel ou total	[mg bs/L ou ppm bs]
D	Diâmetro	[cm]
H	Teor de humidade na base seca	[% bs]
H _{ar}	Teor de humidade perdida na secagem ao ar	[% btq]
H ₁₀₅	Teor de humidade perdida na secagem a 105 °C	[% bsar]
H _T	Teor de humidade total	[% btq]
H _d	Teor de hidrogénio	[% bs]
m	Massa	[g]
M _{btq}	Massa de amostra em base tal e qual	[Kg ou g btq]
PCI _{bs}	Poder calorífico inferior na base seca	[MJ/Kg bs]
PCI _{bssc}	Poder calorífico inferior na base seca sem cinza	[MJ/Kg bssc]
PCI _{btq}	Poder calorífico inferior na base tal e qual	[MJ/Kg btq]
PCS	Poder calorífico superior	[MJ/Kg bs]
PCS _{corr2}	Poder calorífico superior corrigido	[MJ/Kg bs]
PCS _{Parikh}	Poder calorífico superior de Parikh	[MJ/Kg bs]
P _n	Altura de precipitação	[mm H ₂ O]
V	Volume	[mL]
V _d	Teor de matéria volátil	[% bs]
X _i	Teor do elemento i solúvel ou total	[% bs]
Δm	Variação de massa	[% btq]
ρ _A	Densidade por área	[g btq/m ²]
ρ' _A	Densidade por área na base seca	[g bs/m ²]
ρ _E	Densidade energética por área	[MJ/m ² btq]
ρ' _E	Densidade energética por área na base seca	[MJ/m ² bs]

Índices

bs	base seca
bsar	base seca ao ar
bssc	base seca sem cinza

btq base tal e qual

Abreviaturas

AEA	Agência Europeia do Ambiente
CBE	Centro da Biomassa para a Energia
CEN/TS	European Committee for Standardization/Technical Specification
DGRF	Direcção-Geral dos Recursos Florestais
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
FER	Fontes de energia renovável
GEE	Gases com efeito de estufa
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
PE	Polietileno
PP	Polipropileno
RCM	Resolução do Conselho de Ministros
RSU	Resíduos sólidos urbanos
UE	União Europeia

1 Introdução

Neste capítulo introdutório será apresentada a motivação que levou à realização da investigação documentada na presente tese, bem como os principais objectivos desta. O plano de trabalho que foi seguido durante o trabalho de campo e laboratorial será também apresentado neste capítulo, juntamente com a organização de conteúdos dos restantes capítulos abordados nesta dissertação.

1.1 Motivação da investigação

A temática “energia & ambiente” tem estado na agenda política mundial, por um lado, pela crescente preocupação com as diversas problemáticas ambientais e por outro, pelo aumento da procura de energia. A China, a Índia e o Brasil são exemplos de novos países emergentes onde estes fenómenos preocupantes se intensificaram, não só pelo rápido desenvolvimento económico e industrial, mas também pela explosão demográfica e mudança de estilos de vida da população destes países.

Problemas ambientais como os incêndios florestais, o aumento da produção de resíduos sólidos, a poluição dos recursos hídricos e, sobretudo, o problema global das alterações climáticas causadas pela poluição atmosférica levaram à adopção de programas, medidas, metas e políticas de índole ambiental que promovem alterações como a substituição de combustíveis fósseis por energias alternativas ou renováveis na produção de energia mecânica, eléctrica e térmica e, também, a melhoria da eficiência energética em diversos processos produtivos ao abrigo do comércio de licenças de emissões de CO₂ (dióxido de carbono).

O preço do barril de petróleo com máximos históricos em 2007/2008 e a crise alimentar de 2008, associada à exploração de culturas agrícolas para a produção de biodiesel, foram acontecimentos marcantes na História Mundial. Estes acontecimentos fizeram com que a política energética e ambiental fossem revistas e adaptadas para uma nova realidade, onde a promoção das energias renováveis e o aumento da eficiência energética devem ser os objectivos primordiais. Assim, surge o pacote clima – energia: “três vintes” até 2020 da União Europeia (UE), com entrada em vigor no ano de 2011.

O objectivo central desta nova legislação, aprovada em 17 de Dezembro de 2008, é de que a UE reduza em 20% (ou em 30%, se for possível chegar a um acordo internacional) as emissões de GEE (gases com efeito de estufa), aumente para 20% a quota-parte das

energias renováveis no consumo final de energia e eleve em 20% a eficiência energética até 2020. O pacote prevê também uma meta de 10% para as energias renováveis no sector dos transportes em que, a contribuição dos biocombustíveis produzidos a partir de resíduos, detritos, material celulósico não-alimentar e material lenho-celulósico será considerada como o dobro da contribuição dos outros biocombustíveis (PE, 2008). Contudo, os líderes de diversos países em desenvolvimento e industrializados estarão reunidos em Copenhaga, de 7 a 18 de Dezembro de 2009, para discutir novas metas Pós-Quito na Conferência das Nações Unidas sobre as Alterações Climáticas.

O cumprimento destas metas ambiciosas deve ser assegurado com medidas eficazes e eficientes, adaptadas a cada Estado-Membro. Portanto, o *mix* energético deverá dar resposta aos tempos actuais e futuros, ou seja, as fontes de energia deverão ser mais diversificadas e com maior contribuição pelas energias renováveis (CE, 2008), possibilitando desta forma, uma maior capacidade de resposta à procura crescente de energia. Assim, uma forte diminuição da dependência energética em relação aos combustíveis fósseis permitirá catalisar a transição da situação actual para um desenvolvimento sustentável.

A bioenergia é cada vez mais uma alternativa com forte potencial e futuro no panorama das energias renováveis e a biomassa florestal é um desses recursos com maior potencial de crescimento e de valorização.

A biomassa florestal foi a principal fonte de energia para o Homem até à Revolução Industrial, nomeadamente no aquecimento, nos fornos da indústria da cerâmica e no cozimento de alimentos. Por conseguinte, este recurso esteve na origem do desenvolvimento social e industrial no séc. XVIII com o progresso das indústria metalúrgica do ferro e a vidreira, sendo grandes consumidores de hectares de floresta (Dodelin *et al.*, 2008).

Portugal só começou a dar mais ênfase ao aproveitamento deste recurso em Fevereiro de 2006, aquando do lançamento do concurso para o licenciamento de 15 novas centrais de biomassa. As indústrias da fileira florestal utilizam a biomassa como combustível para a produção de energia térmica e eléctrica, representando 75% do total de combustíveis consumidos em 2007, dos quais 81% são licor negro (subproduto da produção de pasta) e os restantes 19% são casca de eucalipto, resíduos de pinheiro, matos e resíduos agro-industriais (CELPA, 2008).

Por diversas razões já apontadas anteriormente, a biomassa é considerada uma fonte interessante de energia, pois é renovável e neutra sob o ponto de vista do balanço global de CO₂ na atmosfera, desde que seja garantida a gestão sustentável deste recurso (Tarelho *et al.*, 2007). Em contrapartida, o escoamento dos resíduos florestais do seu ecossistema

natural poderá implicar alguns constrangimentos, no que se refere à degradação da estrutura do solo, no aumento da probabilidade de erosão do solo e na diminuição da disponibilidade de nutrientes para o solo, colocando em risco a conservação da biodiversidade e a protecção dos recursos hídricos (EEA, 2006).

Segundo a Directiva Europeia n.º 2001/77/EC de 27 de Novembro, os investimentos e o desenvolvimento de tecnologias e de infra-estruturas para aproveitamento e valorização deste recurso irão contribuir para a criação de emprego local (coesão social), permitirá cumprir as metas de Quioto e da UE e diminuir o risco de incêndio florestal (responsabilidade ambiental), impulsionará a actividade económica (a biomassa é um recurso bastante mais barato do que os combustíveis fósseis), aumentará a segurança do abastecimento e diminuirá consequentemente a dependência energética externa (desenvolvimento económico).

A investigação nesta área tornou-se crucial e em rápido desenvolvimento, pelo que, o estudo da aplicação de diversos pré-tratamentos à biomassa florestal, bem como o estudo do potencial energético das diversas espécies vegetais e factores que influenciam a qualidade enquanto combustível sólido são fundamentais para minimizar os impactes negativos no ambiente e nos sistemas de combustão ou gaseificação. Neste sentido surge o contributo desta dissertação para colmatar lacunas no conhecimento relativamente a esta temática, em especial para o mato da floresta do Litoral Centro e Norte de Portugal.

1.2 Objectivos da investigação

A investigação associada a esta tese tem como objectivo principal dar um contributo na avaliação das características da biomassa florestal, relevantes para a produção de um combustível sólido. Será ainda avaliado o efeito do envelhecimento da biomassa, que decorre devido ao corte das plantas e enquanto são mantidas sobre o solo e sujeitas à acção da água da chuva e à secagem ao ar, sobre a composição e características do biocombustível. Assim, os objectivos específicos deste trabalho são os seguintes:

- Caracterizar a biomassa de arbustos recolhidos numa área de floresta, relativamente aos teores de humidade, cinza, matéria volátil, nutrientes e por fim, o poder calorífico.
- Avaliar o efeito de diferentes tratamentos após corte sobre as características da biomassa durante o processo de envelhecimento na floresta, nomeadamente na humidade, cinza, elementos maioritários da biomassa e poder calorífico.
- Avaliar o efeito da secagem e da degradação biológica nas características da biomassa.
- Avaliar o efeito da lixiviação pela água da chuva na composição da biomassa.

- Contribuir para avaliar o potencial da biomassa de arbustos recolhidos na floresta para a produção de um combustível sólido.

Deste modo, este trabalho surge no sentido de dar um contributo para o conhecimento do poder calorífico de diferentes espécies vegetais que existem na floresta e na avaliação do efeito dos diferentes processos de tratamento que a biomassa arbustiva esteve sujeita durante o processo de envelhecimento, nomeadamente, o efeito da secagem, da degradação biológica e da lixiviação pela água da chuva. Este estudo permitirá alargar mais o conhecimento sobre as potencialidades energéticas da floresta portuguesa, bem como as melhores técnicas a usar para minimizar os impactes negativos da sua utilização, contribuindo para uma gestão sustentável da floresta.

1.3 Plano de trabalho

O plano de trabalho desta investigação envolve duas vertentes, sendo uma delas a teórica, que consiste na pesquisa e levantamento de literatura relevante sobre o estado da arte da valorização energética da biomassa florestal, a caracterização da biomassa de arbustos da floresta e sobre o efeito do tratamento da biomassa relativamente às suas características enquanto biocombustível. A outra vertente é prática, incluindo saídas de campo e actividade laboratorial. Nesta componente prática, as principais etapas são as seguintes:

- Corte das plantas e quantificação da densidade de biomassa nos quadrados de amostragem.
- Preparação e montagem das pilhas numa determinada área da floresta.
- Identificação das espécies vegetais e preparação de diferentes fardos recolhidos em diferentes pontos de amostragem.
- Obtenção e análise de diferentes amostras de biomassa provenientes das pilhas inteiras e destroçadas ao longo do tempo (três amostragens até ao final de Abril de 2009, com início em Novembro de 2008), determinando os teores em humidade, cinza, matéria volátil, a concentração de elementos maioritários e o poder calorífico.
- Desenvolvimento de um procedimento experimental para a determinação do poder calorífico da biomassa numa bomba calorimétrica.
- Análise dos resultados e avaliação do efeito dos diferentes tratamentos, que a biomassa esteve á mercê durante o seu envelhecimentos na floresta, sobre as características que influenciam a sua utilização como combustível sólido.

1.4 Organização da tese

A tese está organizada em sete capítulos. Neste primeiro capítulo é descrita a motivação do trabalho, os objectivos e plano de trabalho, bem como a respectiva estrutura e distribuição de conteúdos abordados na tese.

O Capítulo 2 apresenta o estado da arte em relação aos assuntos de política nacional e europeia relativamente à bioenergia, com especial ênfase à valorização energética da biomassa florestal.

No Capítulo 3 é abordada a importância da floresta como produtora de biocombustível sólido, mostrando a distribuição geográfica de várias espécies de mato em Portugal Continental, os seus usos tradicionais, o valor da floresta, as principais ameaças que colocam a sobrevivência da floresta em perigo, os principais impactes resultantes da remoção da biomassa florestal residual e as respectivas medidas mitigadoras e por fim, os obstáculos ao progresso da valorização deste recurso a nível residencial.

O Capítulo 4 explora os métodos de pré-tratamento usados no melhoramento da qualidade da biomassa florestal enquanto combustível sólido, os processos de conversão termoquímica mais comuns nas centrais termoeléctricas, as características físicas e químicas da biomassa e os impactes destas sobre o ambiente, saúde pública e sistemas de combustão.

As metodologias experimentais de campo e laboratorial, que foram seguidas durante a execução do trabalho de investigação, estão documentadas no Capítulo 5, enquanto no Capítulo 6 são apresentados os resultados obtidos e a sua discussão.

Por último, no Capítulo 7 são referidas as principais conclusões obtidas na análise e discussão dos resultados experimentais.

2 Bioenergia

A bioenergia, como o próprio nome induz, é a energia produzida a partir de recursos de biomassa, ou seja, biológicos.

A UE tem desenvolvido, desde 1997, uma vasta documentação em directivas e programas de acção na promoção das energias renováveis e de combate às alterações climáticas. Todas as estratégias nacionais e europeias no campo da energia e ambiente, salientando o Livro Verde (CE, 2006), convergem em três linhas principais: a procura da sustentabilidade, mitigando as emissões de GEE e promovendo as fontes de energia renovável e a eficiência energética; a promoção da competitividade, que conduz ao crescimento económico e à criação de emprego; a segurança do aprovisionamento, reduzindo a dependência energética externa e diversificando as fontes energéticas.

Recentemente, vários estudos foram realizados no sentido de estimar a capacidade de resposta da bioenergia no futuro, isto é, a capacidade de produção de energia a partir da biomassa para diferentes horizontes temporais. Perspectiva-se que, as culturas energéticas de variadas espécies florestais (silvicultura) serão a melhor solução vindoura, ao contrário da bioenergia proveniente de culturas alimentares.

Este Capítulo 2 resume a evolução da política portuguesa e europeia vigente na área dos biocombustíveis, com especial ênfase à biomassa florestal. Abordará também, os diversos assuntos referidos anteriormente, evidenciando o panorama político, de desenvolvimento e de reflexão crítica da sociedade em relação a esta temática.

2.1 Os biocombustíveis

A bioenergia tem sido encarada como um elemento chave para as estratégias nacionais e europeias no sector da energia. Apesar das recentes controvérsias relacionadas com a substituição de campos agrícolas ou da desflorestação para introdução de culturas energéticas e consequente aumento do preço dos bens essenciais, os biocombustíveis são actualmente uma alternativa aos combustíveis fósseis e um estímulo para a economia. Portanto, a produção de biocombustíveis tem de ser sustentável a nível ambiental, de forma a equilibrar o ciclo do carbono.

A bioenergia pode ser classificada em três categorias principais, quanto ao seu estado físico: biocombustíveis sólidos, líquidos e gasosos. A Figura 1 evidencia os diversos recursos (matéria-prima), tecnologias de conversão e respectivo combustível (produto) produzido.

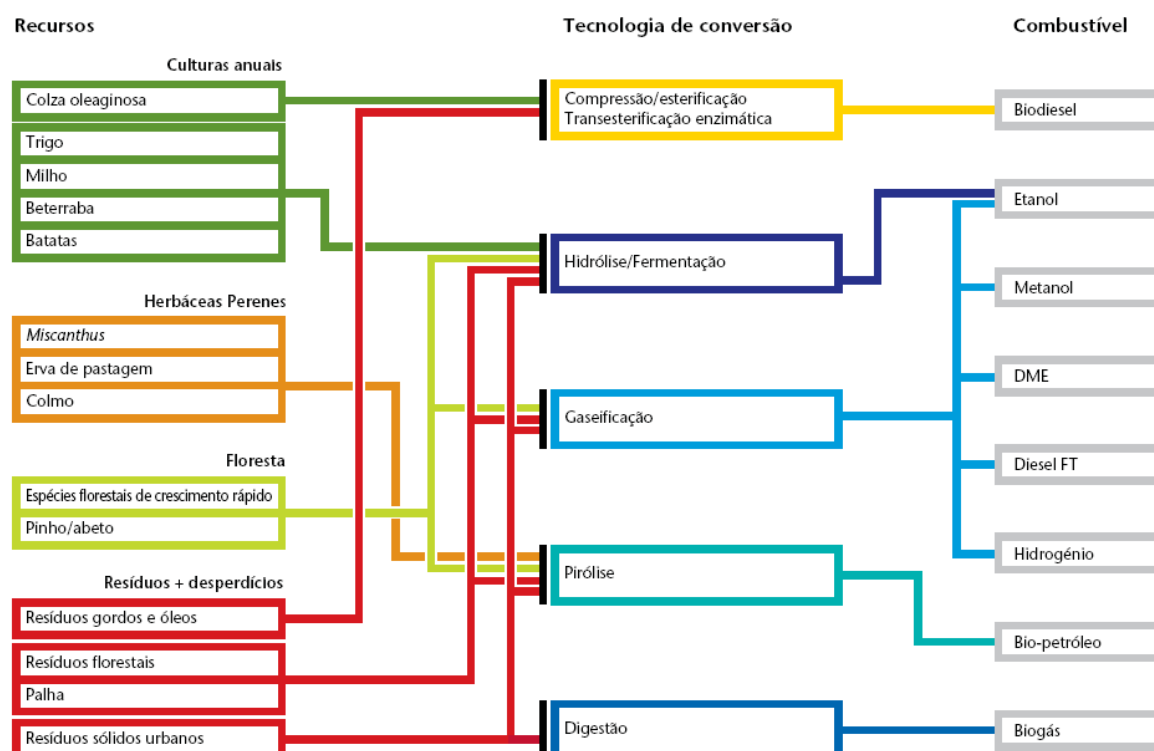


Figura 1 – Os biocombustíveis: matéria-prima e processos de conversão (BCSD Portugal, 2008).

A maioria dos biocombustíveis líquidos utilizados nos motores dos automóveis tem custos de produção por unidade de energia produzida mais elevados do que os combustíveis fósseis. Incentivos governamentais e I&D deverão ser promovidos, de forma a melhorar a produção e a tecnologia envolvida nos processos, reduzindo assim os custos de produção (BCSD Portugal, 2008).

Os biocombustíveis sólidos englobam a biomassa lenhosa, herbácea e resíduos florestais, mas também os resíduos sólidos biodegradáveis provenientes dos resíduos sólidos urbanos (RSU) e das culturas agrícolas. Na presente tese é apenas estudada a biomassa florestal, portanto, biocombustível sólido. No entanto, neste subcapítulo é feito um resumo sobre a actualidade dos outros biocombustíveis.

De acordo com a Directiva n.º 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, os biocombustíveis líquidos utilizados no sector dos transportes e de produção de energia são o biodiesel, bioetanol, biometanol, bioéter dimetilico, bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico) produzido a partir do bioetanol, bio-MTBE (bioéter etil-ter-metilico) produzido a partir do

biometanol, biocombustíveis sintéticos e o óleo vegetal puro a partir de plantas oleaginosas. Os biocombustíveis gasosos incluem o biogás e o biohidrogénio.

Os métodos de conversão mais utilizados na transformação da biomassa em energia são os termoquímicos (pirólise, combustão e gaseificação) e os bioquímicos (digestão anaeróbia e fermentação alcoólica).

Os métodos termoquímicos baseiam-se na transformação da biomassa por acção do calor e diferenciam-se pela quantidade de oxigénio livre presente nesse momento da transformação. Estes métodos serão retratados no Capítulo 4.

Os métodos bioquímicos baseiam-se na transformação da biomassa por acção de microrganismos, que são responsáveis pela conversão das moléculas em compostos mais simples e de alto valor energético. Estes métodos são mais adequados para biomassa com elevado teor em humidade (Brás *et al.*, 2006).

O biogás resulta da digestão anaeróbia da fracção biodegradável dos RSU, de lamas de ETAR (estação de tratamento de águas residuais), entre outros e é essencialmente constituído por metano (CH_4) e dióxido de carbono (Demirbas, 2007), podendo ser facilmente transportado e armazenado como o gás natural. Os aterros de RSU já utilizam tecnologias para aproveitamento deste gás produzido pela decomposição dos resíduos biodegradáveis, por acção dos microrganismos anaeróbios, para produção de energia eléctrica e/ou térmica.

O hidrogénio (H_2) é produzido a partir da gaseificação da biomassa e/ou da fracção biodegradável de resíduos.

Actualmente, encontramos na primeira geração dos biocombustíveis, que engloba os combustíveis derivados de recursos biológicos ricos em açúcar, amido e óleo, sendo estes convertidos através da hidrólise/fermentação ou por transesterificação, no caso de gorduras vegetais ou animais (AEA, 2009).

Os álcoois como o metanol e o etanol são obtidos por fermentação da biomassa vegetal. Os hidratos de carbono (polissacarídeos de hemicelulose e celulose) presentes na biomassa vegetal são convertidos via hidrólise, que quebra as pontes de hidrogénio, em monossacarídeos constituintes dos açúcares: pentoses e hexoses. Seguidamente, ocorre a fermentação (processo biológico na ausência de oxigénio), onde os microrganismos convertem os açúcares em bioetanol (Demirbas, 2007). O bioetanol pode ser directamente utilizado em motores de combustão interna ou ser misturado com a gasolina.

Relativamente ao biometanol, os processos de produção mais comuns são de síntese a partir do gás natural e do gás de síntese (rico em monóxido de carbono (CO) e H₂) proveniente da gaseificação da biomassa (Demirbas, 2007). Este assunto será mais desenvolvido no subcapítulo 4.3.

Culturas agrícolas ricas em amido são a matéria-prima para a produção do bioetanol, como o milho (sendo o principal produtor os EUA), trigo, cevada, beterraba e batata. No entanto, as culturas ricas em açúcar são utilizadas, essencialmente, em países tropicais na produção do bioetanol, como o exemplo da produção a partir da cana-de-açúcar no Brasil. O bioetanol é o mais comercializado, sendo os EUA e o Brasil as potências produtoras (BCSD Portugal, 2008).

O biodiesel (éster metílico) é um combustível actualmente utilizado no sector dos transportes, em motores diesel. Este é obtido por um processo de transesterificação, isto é, uma reacção química entre óleos vegetais ou gorduras animais com metanol, na presença de um catalisador (hidróxido de sódio ou de potássio), com o intuito de diminuir a viscosidade do óleo (Demirbas, 2007). Deste processo também se extrai a glicerina, empregada na fabricação de sabonetes e diversos cosméticos.

As culturas de girassol, soja, palma e colza (mais comum), as algas, os óleos de fritura usados e as gorduras animais são as fontes de matéria-prima para a produção do biodiesel. Nos últimos tempos, a UE é líder na produção deste biocombustível, sendo a Alemanha, o maior produtor a partir de culturas de colza (BCSD Portugal, 2008).

Em 2003, a Directiva n.º 2003/30/CE da União Europeia estabeleceu incorporar 5,75% de biocombustíveis na gasolina e gasóleo até final de 2010, contudo, o Governo Português definiu uma meta mais ambiciosa de 10% (esta meta é a mesma que a UE definiu para 2020 no pacote clima – energia) e, para isso, aplicou a isenção de imposto sobre os biocombustíveis (MEI, 2007).

As tensões de 2008, provocadas pelos impactes na alteração do uso do solo e do aumento dos preços dos alimentos, levaram a UE a adoptar critérios de sustentabilidade para biolíquidos e biocombustíveis, definidos na Directiva Europeia n.º 2009/28/CE. Assim, independentemente da origem geográfica das matérias-primas, a energia proveniente destes combustíveis deve cumprir os requisitos legais, que impõem restrições ao nível do uso do solo (zonas protegidas, pastagens, áreas ricas em biodiversidade, etc) e a conformidade legal com a percentagem mínima de redução de emissão de GEE resultante da utilização do biocombustível.

2.2 A biomassa florestal na política energética nacional e europeia

As políticas energéticas na área da bioenergia assumiram um papel de relevo a partir do compromisso assumido pela UE e seus Estados-Membros no âmbito do Protocolo de Quioto. A ratificação do protocolo pela UE, publicada na Decisão n.º 2002/358/CE do Conselho Europeu, consagra o objectivo de reduzir 8% das suas emissões de GEE, relativamente aos níveis de 1990, no período compreendido de 2008 a 2012.

Em 2006, Portugal, apesar dos esforços, continuou a ultrapassar o limite de 27% de aumento de emissões de GEE, relativamente a 1990, estipulados no protocolo. A Figura 54 do Anexo A demonstra que Portugal e Espanha são os países da UE-27 com maior quantidade de emissões de GEE em 2006 comparativamente com os restantes países, ultrapassando os limites de Quioto. Segundo o último relatório da Agência Europeia do Ambiente (EEA, 2008), em 2006, a UE-15 reduziu as suas emissões de GEE em 2,7% e Portugal aumentou em 38,3%, relativamente ao ano base de 1990, isto é, a UE-15 e Portugal apresentam 5,3% e 11,3%, respectivamente, de emissões acima relativamente aos limites estabelecidos por Quioto.

No Livro Branco (CE, 1997) sobre fontes de energias renováveis, a UE fixou como objectivo um contributo de 12% de energias renováveis, em 2010, no consumo de energia primária. Posteriormente, esta meta é igualmente definida na Directiva Europeia n.º 2001/77/CE, acrescentando a meta de 22,1% da electricidade produzida ser proveniente de fontes de energia renovável (FER) até 2010, sendo que no caso de Portugal a meta é de 39%. De acordo com a Resolução do Conselho de Ministros (RCM) n.º 169/2005, a variabilidade da hidraulicidade e o crescimento anual dos consumos de electricidade de 5% a 6% poderão comprometer a concretização da referida meta.

A bioenergia deverá atingir os 90 Mtep (megatoneladas equivalentes de petróleo) até 2010 na Europa dos quinze, ou seja, uma quota de 8,5% dentro das renováveis. Relativamente aos 90 Mtep, os resíduos florestais e agrícolas incluem um contributo de 30 Mtep (CE, 1997).

A recente Directiva n.º 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de FER, revogou as Directivas n.º 2001/77/CE e 2003/30/CE. A presente Directiva estipula metas mais ambiciosas a atingir até 2020 pela UE, nomeadamente as quotas de 20% de consumo final de energia proveniente de FER (eólica, solar, das ondas, geotérmica, etc, assim como a bioenergia) e de 10% da energia consumida no sector dos transportes ser proveniente de FER. Tendo em conta a quota de energia proveniente de FER no consumo final bruto de energia, Portugal registou um valor de 20,5% em 2005, o objectivo para 2020 é de 31%, de acordo com a actual Directiva. Neste

momento, as energias renováveis representam 6,7% do consumo final de energia na Europa, sendo 2/3 derivada da biomassa (AEA, 2009).

Portugal expressa uma dependência energética exterior de 82,9% em 2007 (DGEG, 2009), nomeadamente das importações de combustíveis fósseis (gás natural, carvão e petróleo), por isso, nos últimos anos, as políticas energéticas portuguesas se orientaram na promoção e diversificação das FER.

O contributo real das FER no consumo bruto de energia eléctrica tem vindo a aumentar em Portugal nos últimos tempos, tendo atingido 30,5% no final de Junho de 2009. Na produção de energia eléctrica a partir de FER, Portugal tinha 8 762 MW (megawatts) de capacidade instalada no final de Junho de 2009 (DGEG, 2009).

A biomassa com e sem cogeração representaram 8,4% e 1,1% respectivamente, no peso total da produção de energia renovável no final de Junho de 2009, perfazendo o contributo total da biomassa em 9,5%, dentro das FER para produção de electricidade. É notável a rapidez de entrada e progresso da energia eólica no mercado interno português, estando representada em 38,1% dentro das FER para produção de energia eléctrica no mesmo período (DGEG, 2009).

As Figuras 55 e 56 do Anexo A evidenciam a mesma tendência na UE-27 e em Portugal em 2006, relativamente ao consumo por fonte de energia e por diferentes sectores. O sector dos transportes é o responsável por maior consumo final de energia, de seguida a indústria, doméstico, serviços e por fim, a agricultura. Em Portugal, a introdução das renováveis obteve maior expressão no sector industrial e doméstico. Assim, Portugal deveria financiar e criar planos estratégicos para a promoção das renováveis e eficiência energética nos edifícios públicos.

A Estratégia Nacional para a Energia aprovada na RCM n.º 169/2005 definiu as grandes linhas estratégicas para a área da energia, tendo como objectivos centrais a segurança do abastecimento de energia, o estímulo à concorrência com a introdução de novos operadores e a redução dos impactes ambientais no processo energético, nomeadamente na mitigação das emissões de GEE.

A RCM n.º 63/2003 definiu para a biomassa florestal a meta de 150 MW de potência a instalar até 2010, sendo a capacidade instalada em 2001 de apenas 10 MW. Em 2005 é publicado o Decreto-Lei n.º 33-A/2005 que actualiza a tarifa de remuneração da energia eléctrica produzida em centrais de biomassa florestal residual ou animal (para centrais de potência superior a 5 MW, a tarifa situa-se entre 106 a 108 euros por MW.h), garantindo a tarifa por um

período de 15 anos. Após 2 anos, o Decreto-Lei n.º 225/2007 passa para 25 anos a garantia de tarifa, com a possibilidade de renovação da licença por mais 10 anos. Esta nova legislação permitiu incentivar mais o mercado da biomassa e energia, contudo, a tarifa em Portugal não permite pagar mais pela biomassa. A desvantagem desta política reside na exportação da biomassa para outros países europeus, onde o valor monetário da tonelada da biomassa florestal residual é mais alto (Netto, 2008).

Uma questão pertinente que se coloca com esta realidade é o facto de Portugal poder vir a ter problemas no abastecimento de biomassa florestal para as suas próprias centrais de biomassa. Além disso, sob o ponto de vista ambiental, o transporte marítimo e/ou rodoviário de biomassa para os outros Estados-Membros levará a um aumento de emissões de GEE. Uma possível resposta a este problema poderá ser a harmonização das tarifas no espaço europeu (Netto, 2008).

O Plano de Acção Biomassa (CE, 2005b), adoptado a 7 de Dezembro de 2005 pela UE, incrementou a importância dos Estados-Membros promoverem a utilização da biomassa florestal e de resíduos de madeira para aquecimento e produção de electricidade, incentivando o desenvolvimento de planos de acção nacionais para a biomassa. Estes planos serão cruciais para avaliar a disponibilidade de recursos de biomassa e inferir sobre as medidas que deverão ser tomadas, bem como a informação aos consumidores e empresários sobre os benefícios da valorização energética destes recursos. De facto, Portugal não elaborou um plano nacional para a biomassa até ao momento.

As medidas previstas no Plano de Acção Biomassa podem permitir cumprir a meta de 12% em renováveis até 2010 na UE, o qual requer a utilização de 150 Mtep de biomassa, evitando assim a emissão de 209 milhões de toneladas de CO₂ por ano e permitindo a criação de 250 a 300 mil postos de trabalho directos, principalmente em áreas rurais (CE, 2005b).

Em 2006 houve o lançamento do concurso para 15 novas centrais termoeléctricas a biomassa florestal em Portugal, com o intuito de cumprir a meta definida na RCM n.º 63/2003, totalizando um adicional de 100 MW e um investimento total estimado em 225 milhões de euros. Neste concurso foram estipuladas dois tipos de centrais, um tipo corresponde a centrais até 12 MW de potência instalada e as outras de 6 MW. As de 12 MW permitem a produção em maior escala de energia eléctrica e um maior raio de recolha de biomassa florestal, enquanto as de 6 MW permitem o desenvolvimento de apenas economias locais, ou seja, são unidades de pequena dimensão e com menor raio de recolha de resíduos florestais (MEI, 2007).

As novas centrais foram distribuídas pelo território continental português em áreas de elevada densidade de biomassa e de elevado risco de incêndio (Figuras 57 e 58 do Anexo A), sem interferir com os actuais e potenciais consumidores de biomassa. Estima-se que, com a criação destas novas centrais, sejam retiradas da floresta portuguesa cerca de 1 milhão de toneladas de resíduos florestais (MEI, 2007).

A crescente preocupação de atingir as metas de Quioto, de reduzir o flagelo dos incêndios florestais (tendo em conta que a floresta é um importante sumidouro de carbono) e de diminuir a dependência energética relativamente aos combustíveis fósseis, o Governo Português resolveu, em 2007, rever em alta algumas metas no sector da oferta de energia e dos transportes até 2010.

Relativamente à produção de energia eléctrica, Portugal assumiu o compromisso ambicioso de 45% de toda a electricidade consumida até 2010 ser proveniente de FER, sendo 5% o contributo da biomassa florestal. A energia a partir da biomassa florestal terá uma atribuição adicional de 100 MW da capacidade instalada até 2010, perfazendo um total de 250 MW (aumento de 67% relativamente à meta anterior de 150 MW). A RCM n.º 1/2008 aprovou e publicou estas metas e reviu as políticas e medidas do Programa Nacional para as Alterações Climáticas (PNAC) de 2006 e aprovou também, o Plano Nacional de Atribuição de Licenças de Emissão (PNALE II) relativo ao período de 2008 a 2012. A referida RCM também estabeleceu uma meta para a co-combustão nas centrais termoeléctricas de Sines e do Pego, com a substituição do carvão, em 5% a 10%, por biomassa ou combustível derivado de resíduos até 2010.

A entrada em vigor do Comércio Europeu de Licenças de Emissão (mecanismo de flexibilização do Protocolo de Quioto) veio criar expectativas relativamente ao aumento da procura da utilização da biomassa como fonte de energia, uma vez que, as instalações industriais do PNALE, que valorizam energeticamente este recurso, foram premiadas em termos de licenças de emissão.

Os diversos diplomas legislativos nacionais não contemplam a promoção da biomassa florestal para fins de aquecimento em edifícios públicos e residenciais, o qual deveria receber planos de incentivos fiscais, como também teve a energia solar. A microgeração a partir deste recurso é outra mais-valia que se poderia usufruir no futuro, sabendo que, o sector residencial e de serviços tem tendência a aumentar os seus consumos de electricidade a curto prazo.

Em suma, “a biomassa florestal constitui uma das prioridades, dado o seu impacto na revitalização e dinamização da actividade económica da fileira florestal, bem como na minimização dos riscos de incêndio” (MEI, 2007).

2.3 Perspectivas futuras em bioenergia

A Agência Europeia do Ambiente (AEA) publicou um relatório, em 2006, sobre um estudo do potencial de bioenergia que a Europa pode produzir sem prejudicar o ambiente, ou seja, salvaguardando as boas práticas agrícolas, a produção sustentável de biomassa florestal e a produção interna de produtos alimentares. Nesse estudo, a bioenergia derivada de produtos agrícolas, florestais e de resíduos utilizando apenas recursos europeus foi designada por “potencial de biomassa” europeu. Em 2006, a biomassa representava 4% do consumo total de energia primária na UE, o que equivale a 69 Mtep (EEA, 2006). As principais conclusões desse estudo foram as seguintes (EEA, 2006):

- O potencial de biomassa é o suficiente para atingir a meta de 12% em energias renováveis até 2010, o qual requer 150 Mtep de biomassa.
- 15-16% da procura energética europeia projectada para 2030 poderá ser satisfeita com o potencial de biomassa europeu.
- O potencial de biomassa na UE-25 irá aumentar de 190 Mtep em 2010 para 295 Mtep em 2030.
- O cumprimento da meta de 20% da quota de renováveis no consumo total de energia primária para 2020 requer entre 230 a 250 Mtep do potencial de biomassa.
- O potencial de biomassa florestal residual é de 15 Mtep em 2010, aumentando para 16,3 Mtep em 2030.
- Para Portugal, o potencial de biomassa para 2010, 2020 e 2030 é de 3,6, 3,9 e 4,1 Mtep, respectivamente.
- A bioenergia produzida a partir da biomassa florestal para Portugal será constante e de valor correspondente a 0,2 Mtep, no período de 2010 a 2030. O maior aumento do potencial é proveniente dos resíduos (RSU, efluentes de ETAR's, etc).
- Na UE-15, a biomassa florestal tem a capacidade de produzir 35,7, 33,2 e 33,3 Mtep de bioenergia em 2010, 2020 e 2030, respectivamente.
- O contributo dos resíduos e das culturas energéticas é superior ao da biomassa florestal.

Um outro estudo estimou a produção bioenergética no horizonte de 2050, baseado no “Quickscan model”, para diferentes tipos de biomassa, incluindo a biomassa proveniente de resíduos florestais, agrícolas, entre outros, e pelo crescimento florestal (Smeets *et al.*, 2007).

O potencial de bioenergia, a partir do superávit do crescimento natural da floresta (exclui as necessidades de biomassa para a indústria transformadora e de lenha como combustível tradicional), para 2050 é estimado em 74 EJ (exajoules) por ano. O potencial bioenergético

proveniente de resíduos agrícolas, florestais e outros resíduos é estimado entre 76 a 96 EJ por ano (Smeets *et al.*, 2007).

Em 2008, a AEA realizou outro estudo sobre o melhor modelo de aproveitamento do potencial de biomassa europeu, tendo como base minimizar os efeitos adversos no ambiente e torná-lo o mais rentável possível. Assim, a utilização mais rentável do potencial de biomassa seria em fornecer 18% no aquecimento, 12,5% na electricidade e 5,4% nos combustíveis para os transportes na Europa em 2030 (AEA, 2009).

2.4 Impactes das culturas energéticas sobre o ambiente e coesão social

Apesar de todos os avanços tecnológicos e políticos em matéria de energias renováveis e, em particular da bioenergia, a competição entre as culturas alimentares e as culturas energéticas provavelmente permanecerá, sabendo que os recursos e fertilidade do solo são limitados e a tendência é diminuir ao longo do tempo, devido às diversas formas de poluição a que estão sujeitos na actualidade (AEA, 2009).

A substituição das culturas alimentares em culturas energéticas cria uma concorrência com a produção de alimentos, aumentando o preço base de diversos cereais que são considerados bens essenciais. Esta situação culminou na crise alimentar de 2008 que provocou uma enorme instabilidade social, principalmente nos países em desenvolvimento, aumentando a discrepâncias sociais e a fome.

Em termos ambientais, áreas virgens de floresta foram convertidas em culturas energéticas, causando enormes impactes negativos sobre a biodiversidade. Grande parte dessa floresta era protegida na Europa devido ao facto de ser habitat de diversas espécies únicas e de haver paisagens exclusivamente características de uma determinada região. Contudo, os referidos problemas não se restringiram apenas à Europa, mas também em outras regiões do Mundo, como a devastação de vastos hectares de floresta amazónica no Brasil para a produção de colza e soja ou a redução da floresta equatorial de África e da Ásia das Monções para a produção de óleo de palma.

Segundo a AEA, a meta de 10% de biocombustíveis incorporados nos transportes até 2020 é de difícil concretização, pois a segunda geração de biocombustíveis ainda está numa fase embrionária. Além disso, a prioridade deveria ser a utilização do potencial de biomassa para a produção de calor e electricidade, ao invés de produzir biocombustíveis para os transportes (AEA, 2009).

A posição recentemente defendida pela AEA (AEA, 2009) é radical e compreensível, ao afirmar que deveria ser suspensa a meta dos 10% para 2020. Este tema tem sido o centro de debate em vários Estados-Membros e em diversas organizações nacionais e internacionais, desde a crise alimentar de 2008. Portanto, as culturas devem ser mantidas como alimentares e não transformadas em energéticas.

Futuramente, a produção florestal de modo artificial, ou seja, a silvicultura, poderá levar a uma perda de biodiversidade e à concorrência com outras utilizações de materiais da floresta, como o aproveitamento da resina de pinheiro, a produção de lenha a partir dos resíduos florestais, a produção de pinhão, a transformação da madeira em pasta e papel, entre outras. Por conseguinte, a indústria da celulose portuguesa tem vindo a público demonstrar o seu descontentamento relativamente ao aproveitamento da floresta e da prática da silvicultura para a produção de biocombustível. Contudo, a segunda geração de biocombustíveis passará pela produção de biomassa florestal para fins energéticos, como é retratado no subcapítulo seguinte.

2.5 O futuro da utilização do potencial de biomassa florestal

O futuro da bioenergia está dependente das culturas intensivas e dos resíduos, dado que, as estimativas de produção de biomassa florestal apontam para diminuição ou manutenção e, possivelmente, haverá escassez deste recurso num futuro próximo por várias razões abordadas no Capítulo 3. A silvicultura é sem dúvida o caminho mais promissor no panorama da utilização da biomassa florestal para produção de energia.

Os sistemas intensivos de produção de salgueiro, choupo ou eucalipto são exemplos de culturas energéticas florestais caracterizados por curtos ciclos de corte entre 1 a 6 anos, permitindo uma gestão mais sustentável ao nível económico e ambiental (Netto, 2008).

Como foi verificado no subcapítulo 2.3, o potencial da biomassa assume uma maior rentabilidade na área de produção de calor para aquecimento. Assim, a biomassa florestal deve ser utilizada em sistemas limpos, baratos e eficientes para o aquecimento de edifícios públicos e residenciais, através de caldeiras modernas que usam, por exemplo, pellets ou briquettes (Netto, 2008). Outra vantagem destes sistemas é a aptidão para funcionar em regime de cogeração, ou seja, produzir calor e electricidade em simultâneo.

A segunda geração de biocombustíveis será a alternativa mais auspiciosa num futuro próximo, apesar de ainda estar numa fase de investigação e de avaliação dos seus impactes.

Esta geração consiste na produção de biocombustíveis líquidos a partir de matérias-primas não alimentares, tais como, a biomassa florestal.

O processo tecnológico de Fischer-Tropsch é o responsável pela síntese catalítica de H_2 e CO em hidrocarbonetos líquidos e gasosos (CH_4 , C_2H_6 , etc), designado por vários autores de petróleo verde ou bio-petróleo (Demirbas, 2007).

3 A floresta como produtora de biocombustível sólido

A biomassa florestal é um recurso renovável que poderá assumir um papel de relevo na economia nacional e europeia. A sua valorização para fins energéticos necessita, em primeiro lugar, de uma avaliação da quantidade e qualidade dos recursos disponíveis na floresta, bem como da respectiva distribuição geográfica.

Com o intuito de minimizar os impactes negativos resultantes da exploração deste recurso, a política estratégica da indústria deverá estabelecer a gestão sustentável da área florestal, de onde provém a matéria-prima para a produção de energia, como a principal linha de acção.

As funções ecológicas da floresta deverão sempre ser salvaguardadas e a valorização energética desta será também uma mais-valia, não só para a economia nacional e local, mas também para a floresta e populações que dela dependem.

Portugal é um dos países do Sul da Europa mais assolado pela vaga de incêndios florestais, portanto, outro benefício indirecto da sua valorização é a diminuição do risco de incêndio florestal. Contudo, existem alguns obstáculos, de cariz social, ambiental e técnico, ao progresso da utilização da biomassa florestal como biocombustível sólido.

Todos os assuntos e temas referidos anteriormente serão analisados e discutidos neste Capítulo intitulado “A floresta como produtora de biocombustível sólido”.

3.1 A biomassa florestal: recurso renovável

A biomassa é a quantidade de material biodegradável produzido por plantas, animais, fungos e bactérias, numa determinada área. De acordo com a Directiva Europeia n.º 2001/77/CE de 27 de Setembro, relativa à promoção da electricidade produzida a partir de FER no mercado interno da electricidade, o material referido inclui produtos e resíduos provenientes da:

- agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais),
- silvicultura e das indústrias conexas,
- bem como a fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos.

Assim, a biomassa é uma fonte de energia derivada dos produtos e dos subprodutos da floresta, dos resíduos da indústria da madeira, dos resíduos de culturas agrícolas, dos efluentes domésticos, de instalações agro-pecuárias e de indústrias agro-alimentares

(lactínios, matadouros, etc), das culturas energéticas e dos resíduos sólidos urbanos (Brás *et al.*, 2006). É objecto desta tese, apenas os resíduos de origem florestal.

A biomassa florestal (fracção biodegradável dos produtos e dos desperdícios de actividade florestal) inclui apenas o material resultante de operações de gestão dos combustíveis, de condução (desbaste e desrama) e da exploração de povoamentos florestais, ou seja, ramos, bicadas, cepos, folhas, raízes e cascas (DGRF, 2006).

Uma utilização sustentável da biomassa florestal permite uma emissão líquida de CO₂ nula para a atmosfera (Tarelho *et al.*, 2007), devido ao processo da fotossíntese realizado pela massa florestal. O CO₂ assimilado pelas plantas durante o processo de crescimento corresponde ao carbono acumulado na sua composição, cerca de 48% em massa. De modo que, por cada quilograma de carbono presente na biomassa, cerca de 3,67 Kg (quilogramas) de CO₂ terão sido subtraídos à atmosfera (CBE, 2008). Este processo é cíclico e designado por Ciclo do Carbono, como esquematizado na Figura 2. Por isso, a biomassa florestal é um recurso renovável.

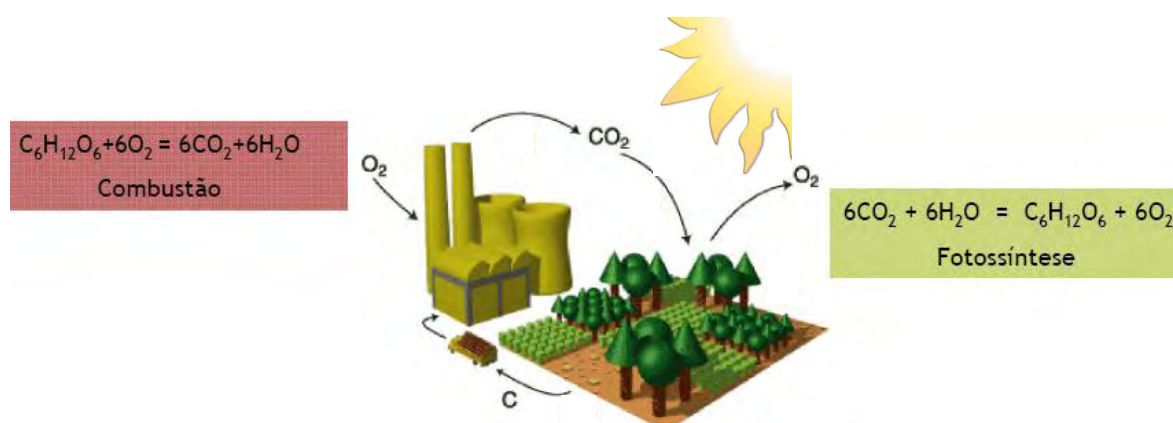


Figura 2 – Ciclo do Carbono (Gominho e Pereira, 2008).

Assim, uma vantagem associada à utilização deste recurso é a redução das emissões de GEE, visto que, o CO₂ libertado na queima da biomassa é assimilado durante o processo da fotossíntese pelas plantas, resultando num balanço mássico de carbono nulo durante o ciclo de vida das plantas. Outro aspecto importante, associado às emissões, está relacionado com os baixos teores de enxofre na composição da biomassa florestal (Demirbas, 2007), o que resulta em menor emissão de SO₂ (dióxido de enxofre).

Em comparação com o petróleo, a queima de uma tonelada de madeira seca evita a emissão de 1600 Kg de CO₂ (Staiss e Pereira, 2001). Por conseguinte, a valorização energética da biomassa florestal é uma excelente resposta às alterações climáticas e ao cumprimento das metas de Quioto.

Além das vantagens mencionadas anteriormente, o aproveitamento da biomassa florestal para fins energéticos é encarado também como um instrumento de minimização de incêndios, na medida em que, ao retirar os resíduos e mato da floresta, os fogos não se propaguem tão facilmente e os meios de combate a incêndios não encontrem demasiados obstáculos pelo caminho.

Outras vantagens da valorização deste recurso são o surgimento de novas oportunidades de negócio em diversas fileiras de actividade, o desenvolvimento económico e criação de emprego local (principalmente, em zonas rurais), a redução da dependência energética e a contribuição para o *mix* energético (DGRF, 2006). É de salientar que, a biomassa florestal tem um baixo custo de produção e de aquisição, ao contrário dos combustíveis fósseis que vêem os seus preços aumentar com o tempo, devido à escassez e à dificuldade de garantir o seu abastecimento. O armazenamento é mais seguro, sem os riscos associados ao gás natural e petróleo, ou seja, não há fugas nem perigo de explosão (CBE, 2008).

De acordo com o livro branco da UE (CE, 1997), “a energia de biomassa é versátil, uma vez que pode ser utilizada para produzir electricidade, calor ou como combustível para os transportes, conforme as necessidades, e, ao contrário da electricidade, pode ser armazenada de forma simples e geralmente económica. Além disso, as unidades de produção podem variar de pequena escala até aos vários MW”.

A abundância deste recurso a nível nacional torna-o muito atractivo sobre o ponto de vista da queima para produção de energia térmica, eléctrica ou sob a forma combinada, designada por cogeração. O sector industrial utiliza resíduos do próprio processo de fabrico (por ex., o caso da indústria da madeira) e/ou do processamento da matéria-prima (por ex., o caso da indústria de pasta e papel). No sector residencial (doméstico), o processo de combustão convencional utiliza uma ampla mistura de resíduos florestais, madeira (lenha) e outros resíduos sólidos (papel, cartão, etc).

3.2 A floresta portuguesa

A biomassa florestal provém da floresta, por isso, compreende-se a importância de abordar a situação actual da floresta nacional, nomeadamente, na disponibilidade de recursos, a distribuição geográfica de povoamentos e arbustos no território português, as ameaças actuais e futuras para a floresta e o valor desta na economia nacional.

3.2.1 Distribuição e avaliação da disponibilidade de recursos florestais

A floresta portuguesa ocupa uma área de 3,4 milhões de hectares, cerca de 38,4% do território nacional, correspondendo a um aumento de 1,9% desde o Inventário Florestal Nacional de 1995-98 (DGRF, 2007). Em contraste, o mato (biomassa arbustiva) sofreu, desde o período de 1995-98, uma redução de 7,6%, representando uma área de 1,9 milhões de hectares (Tabela 1).

Tabela 1: Áreas por uso do solo em Portugal Continental, em 2005-2006 (DGRF, 2007).

Regiões	Floresta		Mato		Agricultura		Total
	10 ³ ha	%	10 ³ ha	%	10 ³ ha	%	10 ³ ha
Norte	618,8	32,0	674,6	34,9	640,0	33,1	1933,4
Centro	973,5	44,0	668,9	30,2	572,4	25,8	2214,8
Lisboa e Vale do Tejo	460,3	44,7	126,2	12,3	442,4	43,0	1028,9
Alentejo	1222,5	44,9	255,6	9,4	1243,3	45,7	2721,4
Algarve	137,4	31,2	173,3	39,3	130,1	29,5	440,8
Portugal Continental	3412,5	40,9	1898,6	22,8	3028,2	36,3	8339,3

Nota: As áreas e percentagens referidas na Tabela 1 não têm em conta as águas interiores, áreas sociais e outras (incluindo improdutivas).

De acordo com a Tabela 1, as regiões mais florestadas são o Alentejo, o Centro e Norte. Estas regiões são, ao mesmo tempo, as que apresentam maior quantidade de biomassa arbustiva. O Alentejo é a região mais agrícola e florestada, mas menos arbustiva. A área da região Centro (2214,8 mil ha) apresenta 44,0% florestada e 30,2% coberta por mato, enquanto a região Norte (1933,4 mil ha) regista 34,9% de área colonizada por mato.

Em toda a área florestal nacional (3412,3 mil ha), 91,9% são povoamentos (áreas ocupadas por espécies florestais), 6,3% são áreas ardidas de povoamento (áreas que sofreram incêndios), 1,2% são áreas de corte raso (áreas onde a biomassa foi cortada) e 0,6% são outras áreas arborizadas (DGRF, 2007). Houve uma diminuição de 64 mil hectares na área de povoamentos e um aumento de 134 mil hectares de áreas ardidas de povoamentos, relativamente a 1995-98, como consequência dos fortes incêndios ocorridos em 2003 e 2005.

Segundo o inventário de 2005-2006 da DGRF (Direcção-Geral dos Recursos Florestais), os povoamentos florestais em Portugal Continental com maior área ardida foi a de pinheiro-bravo, eucalipto, sobreiro e azinheira. Enquanto, os povoamentos de eucalipto foram os mais cortados, seguido os de pinheiro-bravo, pinheiro-manso e por fim, os de sobreiro.

Na Figura 3 verifica-se que, os povoamentos (povoamentos puros, mistos dominantes e jovens) mais abundantes são os de sobreiro (736,7 mil ha), seguido de pinheiro-bravo (710,6 mil ha), eucalipto (646,7 mil ha), azinheira (388,3 mil ha), povoamentos jovens (295,5 mil ha), carvalho (117,9 mil ha), folhosas diversas (96,8 mil ha), pinheiro-manso (83,9 mil ha), castanheiro (28,2 mil ha), outras formações lenhosas e diversas (18 mil ha) e por fim, as resinosas diversas (14,2 mil ha).

No Norte e Centro do país predomina o pinheiro-bravo e o eucalipto, enquanto que, na região de Lisboa e Vale do Tejo predomina o sobreiro e eucalipto, no Alentejo são os povoamentos de sobreiro e azinheira e na região do Algarve são os povoamentos jovens e sobreiro (DGRF, 2007). Assim, o território nacional caracteriza-se por uma baixa diversidade de espécies, dado que cerca de 2/3 de toda a área florestal são ocupados por apenas 3 espécies: eucalipto, sobreiro e pinheiro-bravo (Figura 3). A Figura 59 do Anexo B permite visualizar a distribuição geográfica dos povoamentos florestais em Portugal Continental.

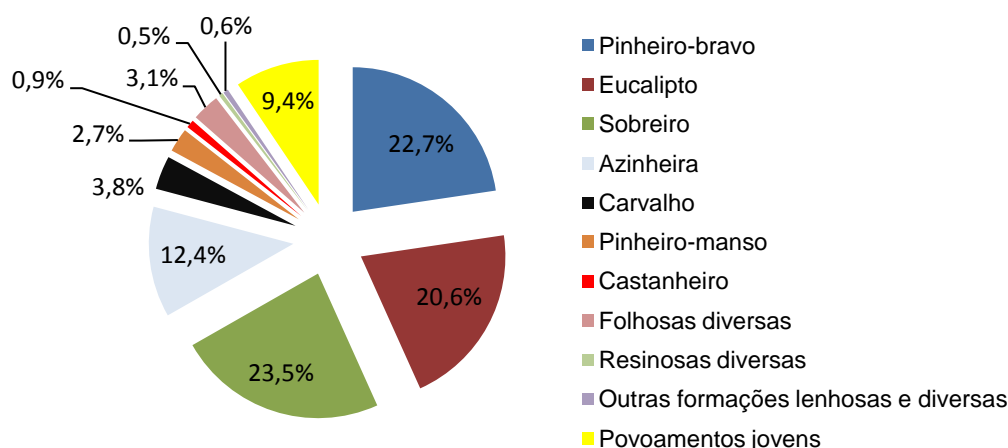


Figura 3 – Percentagem de abundância de diversos povoamentos florestais, em 2005-2006 (DGRF, 2007).

O eucalipto é hoje uma componente importante da floresta portuguesa, ocupando 646,7 mil hectares, correspondendo a cerca de 7,2% do território continental e a aproximadamente 19% da floresta nacional. A expansão desta espécie é relativamente recente em Portugal (meados séc. XX) e coincide com a instalação e desenvolvimento da indústria da celulose. O pinheiro-bravo é o principal sustentáculo das indústrias de serração, de painéis e aglomerados na região Norte e Centro, ocupando 21% da floresta continental.

No último inventário florestal não foram estudadas as espécies de mato mais comuns nos povoamentos florestais, pelo que, os únicos dados disponíveis são do inventário de 1995-98 (ver Tabela 15 do Anexo B). Por análise da referida tabela, o tojo é muito comum em

povoamentos de pinheiro-manso e bravo, de sobreiro e eucalipto, enquanto que, a urze é mais abundante em áreas com pinheiro-bravo, eucalipto e outras resinosas. Tendo em conta aos três povoamentos mais dominantes em Portugal Continental, referidos anteriormente, o tojo e a urze são as espécies de mato mais abundante e a silva é a menos comum. Como as regiões Norte e Centro são as que apresentam maior área de mato e de povoamentos de pinheiro-bravo e eucalipto, então ambas as regiões são as mais potenciais na exploração e valorização deste tipo de mato.

Na realização do Fórum “Energias Renováveis em Portugal” foi efectuada uma avaliação da disponibilidade do potencial de biomassa florestal, sendo estimada uma quantidade anual de 2 milhões de toneladas de resíduos (Tabela 2), cujos valores reais se pensa ser algo superiores. Considerando a contribuição da indústria transformadora da madeira com 0,2 milhões de toneladas de resíduos por ano (ADENE e INETI, 2001), o potencial disponível, para a produção de energia, da indústria e floresta seria de 2,2 milhões de toneladas de resíduos por ano.

Tabela 2: Disponibilidade do potencial de biomassa florestal (ADENE e INETI, 2001).

Tipo de Resíduos	Quantidade [milhões de ton btq/ano]
Matos	0,6
Biomassa proveniente de áreas ardidas	0,4
Ramos e bicadas	1,0
Provenientes da indústria transformadora da madeira	0,2
Total	2,2

O aproveitamento e o desenvolvimento da bioenergia dependem da oferta de recursos disponíveis. O conhecimento da densidade das espécies arbustivas e a quantidade gerada anualmente pela floresta seriam fundamentais para uma avaliação do potencial energético destes recursos florestais a nível nacional.

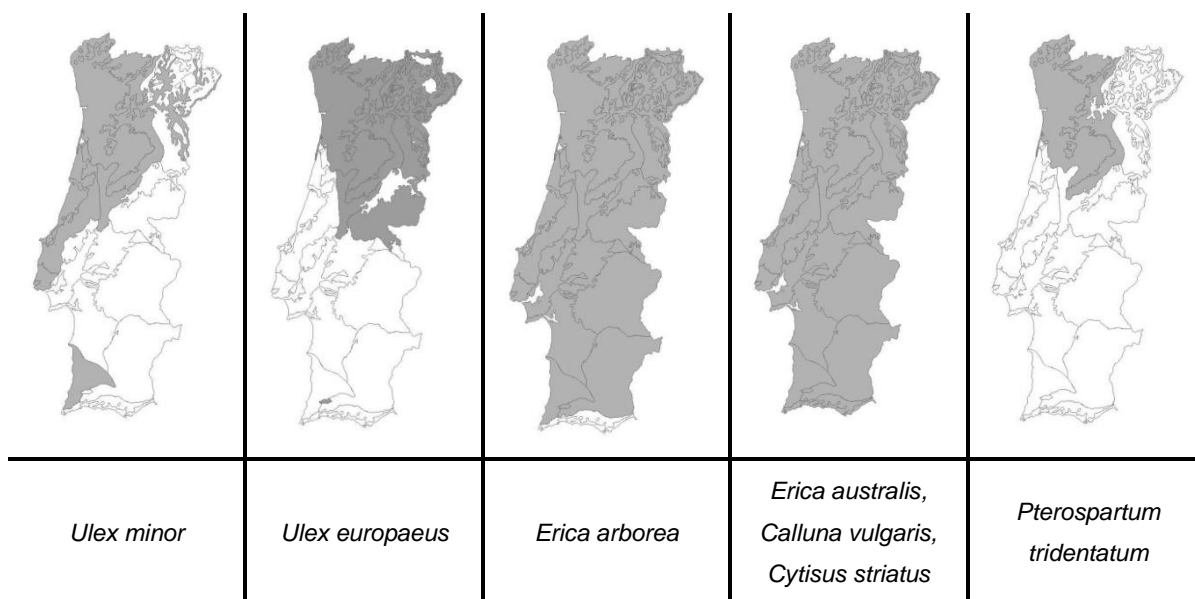
3.2.2 Distribuição e utilização tradicional da biomassa arbustiva

A ausência de uma definição exacta para arbustos, pois as características, apresentadas por diversos especialistas de botânica, variam muito mas, de uma forma geral e consensual, a biomassa arbustiva, designada vulgarmente por mato, é caracterizada por plantas lenhosas, cuja altura é menor que cinco ou seis metros (menor porte em relação às árvores) e, normalmente, apresenta ramos desde junto ao solo.

O clima e o tipo de povoamento florestal influenciam muito a distribuição das diversas espécies arbustivas existentes no território português. Segundo Regueira *et al.* (2001a e 2004), a área arbustiva tem tendência a aumentar no futuro, devido ao abandono da agricultura (causado pelo fenómeno do êxodo rural), da ocorrência de incêndios florestais (grande parte dos fogos são causados pela concentração incontável de arbustos) e da desflorestação de largas zonas interiores da floresta, culminando na invasão das espécies arbustivas da orla para o interior da floresta. Estas realidades comuns a Portugal e Espanha levaram à diminuição da fertilidade dos solos e ao aumento da geração de resíduos florestais.

Recentemente, a biomassa arbustiva em Portugal começou a ser mais valorizada e preservada, apesar de ter sido aproveitada ao longo dos tempos para povoamentos, reflorestação, lenhas, abrigo de vida silvestre e cinegética. Contudo, este recurso é de extrema importância em outras áreas, como por exemplo, na alimentação humana e animal, na construção de mobiliário e habitações, na medicina e veterinária tradicionais, na elaboração de utensílios domésticos e agrícolas, no artesanato local, na correcção de solos (estrumagem), nas camas para o gado, na lavagem, branqueamento e tingimento da roupa e também, nos cultos, festividades, tradições e costumes ancestrais (Carvalho *et al.*, 2005).

As espécies arbustivas mais comuns no Norte e Centro de Portugal são as espécies de tojo (*Ulex europaeus*, *Ulex micranthus* e *Ulex minor*), as urzes (diversas espécies da família Ericaceae), a carqueja (*Pterospartum tridentatum*), as giestas (diversas espécies da ordem *Cytisus* e *Genista*), as estevas (*Cistus ladanifer* e *Cistus populifolius*) e as silvas (diversas espécies da ordem *Rubus*), de acordo com a Tabela 15 do Anexo B e Figura 4. Em terrenos arenosos do litoral é muito comum a presença da espécie exótica de *Acacia*. As distribuições geográficas de algumas destas espécies de mato encontram-se representadas na Figura 4.



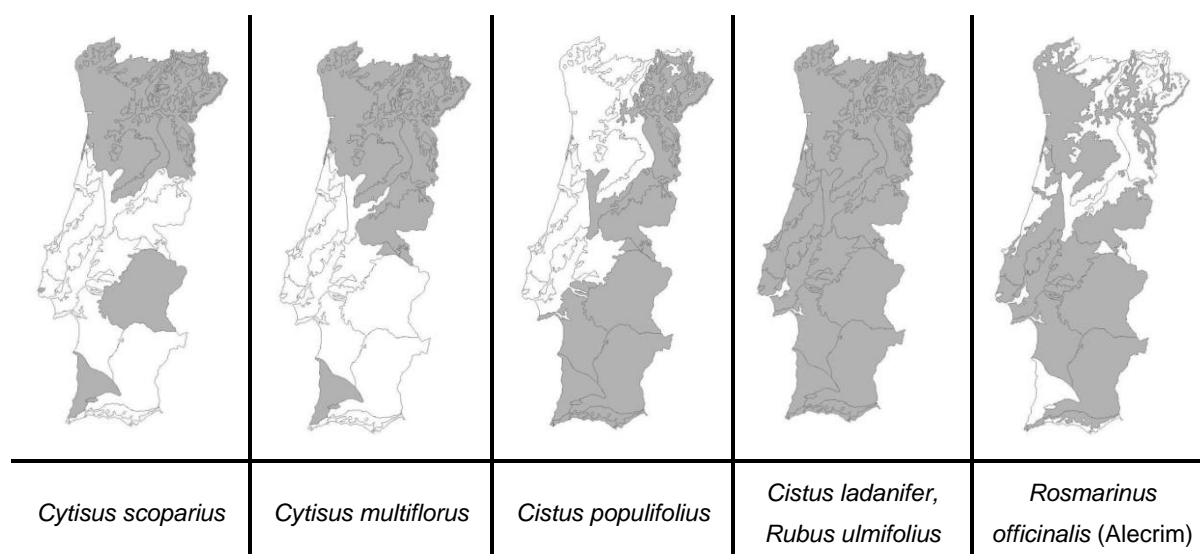


Figura 4 – Distribuição geográfica de algumas espécies arbustivas em Portugal Continental (UTAD, 2009).

Os habitats destas espécies arbustivas são geralmente os matos (“comunidades vegetais de bosque, ou seja, com um estrato arbóreo mais ou menos denso e contínuo”), os matagais (“comunidades arbustivas, nas quais o estrato arbóreo é inexistente ou pouco significativo”) e terrenos incultos (“comunidades herbáceas caracteristicamente pioneiras, com estrato arbustivo pouco desenvolvido ou mesmo inexistente”, ou seja, são terrenos em pousio agrícola, abandonados ou pastagens espontâneas) (UTAD, 2009).

As urzes (com excepção da urze branca), giestas e carquejas são os arbustos mais utilizados para queima em fornos e lareiras. Estas espécies eram também a fonte de energia para o lume das forjas e que “rojava” os fornos comunitários. Além disso, das raízes da *Erica australis* e de cepos de grande poder calorífico era feito o carvão, que era vendido na cidade, e as suas inflorescências secas, as candeeiras, serviam para iluminar e ornamentar casas e ruas (Carvalho *et al.*, 2005).

3.2.3 Principais ameaças à sobrevivência da floresta

Portugal é um dos Estados-Membros da UE mais afectado pela problemática dos incêndios florestais, principalmente no Verão, em que as condições meteorológicas e o clima são favoráveis à sua propagação (Carvalho *et al.*, 2007).

O clima predominante em Portugal Continental é o mediterrânico, que se caracteriza por Invernos chuvosos e Verões quentes e secos, facilitando a combustão da vegetação neste

último período, devido ao seu menor teor em humidade (Carvalho *et al.*, 2007; Silva *et al.*, 2008).

A partir do início da década de 90, os registos oficiais apresentam um total anual de ocorrência de incêndios quase sempre superior a 20 000 casos (Silva *et al.*, 2008) e a área ardida média anual aumentou 107% no período de 2000 a 2005, relativamente à década de 90 (Carvalho *et al.*, 2007). Os anos de 2003 e 2005 foram os piores da história nacional, com cerca de 425 000 hectares e 338 000 hectares de área ardida, respectivamente. No entanto, durante o período de 2006 a 2008 verificou-se o oposto, ou seja, registaram-se valores muito mais baixos que qualquer um dos triénios anteriores, com a média rondando os 40 000 hectares (Silva *et al.*, 2008).

As regiões montanhosas do Norte e Centro de Portugal são as mais lavradas pelos incêndios (Silva *et al.*, 2008), correspondendo às áreas dos povoamentos de pinheiro-bravo e eucalipto. Paralelamente, nestas regiões, o mato é mais denso e em maior extensão. Assim, uma política de manutenção (limpeza e desbaste) e controlo da biomassa florestal para aproveitamento energético seria um factor importante na protecção da biodiversidade e de outros variados recursos destas regiões. Tendo em conta que, os cenários futuros para a área ardida em Portugal prevêem um aumento entre 271% a 651%, dependendo do distrito (Carvalho *et al.*, 2007), torna-se urgente o desenvolvimento de estratégias sustentáveis para a floresta portuguesa.

A maioria dos incêndios ocorridos em Portugal é causada pela população, sendo apenas 3% de causa natural, principalmente por trovoadas. As causas mais comuns são por uso negligente do fogo (queimadas, fogueiras, lançamento de foguetes, cigarros tirados para o chão, etc), acidentais e intencionais (Silva *et al.*, 2008).

Os incêndios são responsáveis por efeitos nefastos no ambiente, nomeadamente a erosão dos solos e posterior desertificação, a diminuição da fertilidade dos solos, a perda de biodiversidade e a diminuição quantidade e qualidade dos recursos hídricos. Contudo, o aproveitamento da biomassa florestal residual deverá assentar numa política de gestão sustentável da floresta, para que não ocorra impactes ambientais negativos para esta mesma, como será descrito nos subcapítulos seguintes.

3.2.4 A importância da floresta na economia nacional e a sua gestão sustentável

A floresta portuguesa é um sector da economia nacional que gera 113 mil empregos (2% da população activa), representando 10% das exportações e 3% do valor acrescentado bruto. As principais fileiras industriais neste sector são as fileiras da madeira de serração, da pasta e

papel e da cortiça. No entanto, outros produtos e serviços são gerados por este sector, como os produtos não lenhosos (mel, frutos, cogumelos, etc), o pastoreio, a caça e pesca, o recreio, entre outros (DGRF, 2006).

Segundo a Estratégia Nacional para as Florestas (DGRF, 2006), a floresta continental portuguesa produziu 1,3 mil milhões de euros em 2001, não contabilizando as externalidades negativas. Os incêndios dos povoamentos florestais, referidos no subcapítulo anterior, propiciam grandes prejuízos na economia nacional, uma vez que, reduz a produção de madeira para as fileiras industriais.

A Central Termoeléctrica de Mortágua (distrito de Coimbra) é a primeira central de grande potência com aproveitamento de resíduos florestais para produção de energia eléctrica em Portugal, com um sistema de turbina a vapor (ciclo Rankine). Esta central (com entrada em serviço em Agosto de 1999) consome 8,7 ton/h (toneladas por hora) de resíduos florestais, com uma potência máxima instalada de 9 MW, tendo sido projectada para injectar à rede eléctrica nacional cerca de 60 GW.h por ano, permitindo abastecer uma população na ordem dos 35 mil habitantes. A área de exploração é de 282 774 hectares, num raio de 30 Km, e uma superfície cultivada de 6 000 hectares, correspondendo a 2,1% da área total (Gominho e Pereira, 2008).

De acordo com a Estratégia Nacional (DGRF, 2006), “a gestão florestal sustentável visa promover a utilização do espaço florestal de modo a assegurar a satisfação das necessidades actuais da sociedade em bens e serviços, sem comprometer a sua disponibilidade no futuro”. Acrescenta-se ainda que, a gestão referida deverá assegurar também as funções ecológicas da floresta, a nível local, regional e transfronteiriço.

No sentido de promover a gestão sustentável, o Ministério do Ambiente de Portugal criou o Fundo Florestal Permanente em 2004, que intervém no suporte aos incêndios florestais, à promoção de sistemas sustentáveis de gestão florestal e à certificação (Gerardo e Pinheiro, 2007).

A certificação é um instrumento recente que torna as organizações mais competitivas e sustentáveis, na medida em que garante que a empresa certificada gere uma determinada área florestal com certos princípios e critérios ambientais, económicos e sociais. Assim, a certificação estimulou os produtores florestais a preservar as suas áreas florestais, onde exploram a matéria-prima. A área florestal certificada em Portugal, em 2006, era de 123 624 hectares (Gerardo e Pinheiro, 2007), correspondendo a 3,6% da floresta nacional.

O Estado Português detém apenas 2% da área florestal nacional (menor percentagem da Europa), pois 77% pertence a proprietários privados, 13% é floresta comunitária ou baldios e 8% é floresta privada do sector industrial (Silva *et al.*, 2008). Esta realidade é um obstáculo à aplicação dos princípios e práticas da gestão sustentável, pelo que, a certificação florestal torna-se muito dependente da motivação dos proprietários privados e produtores florestais (Gerardo e Pinheiro, 2007).

A ausência de gestão, de investimentos e de formação dos proprietários privados leva a um aumento do risco de incêndio nas áreas florestais que detêm, sendo na sua maioria, propriedades de reduzida dimensão e fragmentada (Gerardo e Pinheiro, 2007; Silva *et al.*, 2008), impossibilitando economias de escala e conduzindo a um desinteresse pela floresta por potenciais investidores.

Na UE, a floresta e outros terrenos arborizados ocupam uma área de 160 milhões de hectares (35% do território da UE) com 12% de área protegida. Nos últimos tempos, a área florestal europeia tem vindo a aumentar devido aos programas de reflorestação e também ao ciclo natural de renovação da vegetação (CE, 2005; MCPFE, 2006). Por conseguinte, a floresta é um dos sectores de grande relevo na economia europeia, empregando 3,4 milhões de pessoas e lucrando 356 mil milhões de euros em 2001 (CE, 2005).

A Estratégia Florestal da UE reforça a importância dos programas florestais nacionais dos Estados-Membros na aplicação e avaliação das medidas de gestão sustentável assumidas, bem como, na promoção de acções comunitárias a favor da gestão sustentável. As acções englobam vários domínios, desde a protecção ambiental e alterações climáticas até à investigação, informação e certificação (CE, 2005).

A protecção do solo (fertilidade) e dos recursos hídricos, o sequestro de carbono (reduz as emissões de GEE e permite negociar créditos de carbono, ao abrigo do comércio de emissões do Protocolo de Quioto) e a protecção da paisagem e da biodiversidade (potencia o sector turístico), que uma floresta bem gerida e preservada gera, são factores de extrema importância numa política e estratégia de rumo ao desenvolvimento sustentável, constituindo portanto, externalidades positivas para a economia, ambiente e sociedade.

Em suma, o aproveitamento da biomassa florestal para fins energéticos deve acarretar um conjunto de medidas e práticas que permitem uma gestão sustentável das áreas florestais exploradas, de modo a que, as funções ecológicas referidas anteriormente não sejam postas em causa.

3.3 Impactes ambientais resultantes da remoção da biomassa florestal residual e respectivas medidas preventivas

A remoção excessiva e descontrolada (sem práticas sustentáveis) da biomassa florestal residual, para valorização energética, induz pressões negativas no equilíbrio ecológico da floresta, nomeadamente na biodiversidade, na fertilidade do solo, na protecção dos recursos hídricos e na erosão do solo.

A biodiversidade é afectada pelo perigo de extinção da fauna e flora, pela destruição dos habitats e do aumento do risco da propagação de espécies exóticas e pragas que comprometem a saúde dos ecossistemas florestais (EEA, 2006). Diversas espécies de seres vivos dependem da matéria vegetal morta (folhas, troncos, raízes, árvores e arbustos degradados) para sobreviver (MCPFE, 2006), decompondo essa matéria e produzindo assim, o húmus que é responsável pela manutenção da humidade, nutrição, temperatura, estrutura e arejamento do solo (Dodelin *et al.*, 2008).

O impacte nutricional da remoção da biomassa florestal no solo é fortemente influenciado pela quantidade de folhagem e pequenos ramos que são deixados no local, visto que, a folhagem possui um maior teor em nutrientes (EEA, 2006; Dodelin *et al.*, 2008). Portanto, a carência de nutrientes no solo resulta na acidificação do solo (perda de elementos como o cálcio, magnésio, sódio, potássio, etc) e consequente perda de produtividade vegetal, ou seja, perde-se a reciclagem natural dos nutrientes na floresta (MCPFE, 2006; Dodelin *et al.*, 2008).

A remoção dos resíduos florestais e arbustos expõe o solo a condições climáticas adversas, aumentando o risco de erosão (Dodelin *et al.*, 2008). Além disso, outros distúrbios ao nível da regulação dos fluxos e da qualidade dos recursos hídricos (EEA, 2006) são prejudiciais para o ambiente, mas também para a população local, pois as comunidades locais ficam sujeitas ao risco de cheia e de perda da qualidade da água para consumo humano.

Algumas medidas preventivas devem ser tomadas no sentido de evitar os impactes referidos anteriormente, contribuindo assim, para uma gestão sustentável das áreas florestais exploradas. As medidas são as seguintes:

- Folhas e raízes devem ser sempre deixadas no próprio local (EEA, 2006).
- Não intensificar o uso em áreas florestais protegidas (EEA, 2006; MCPFE, 2006).
- A taxa de remoção de resíduos de caule e ramos deve ser limitada, de acordo com as características locais do solo (EEA, 2006; Dodelin *et al.*, 2008).
- Deixar uma proporção adequada de resíduos, de árvores velhas e de matéria morta na respectiva área (EEA, 2006; Dodelin *et al.*, 2008).

- Na recolha da biomassa, as máquinas e veículos pesados poderão compactar o solo e aumentar o risco de erosão, o que se recomenda a criação de tapetes, formados pelos próprios resíduos, nos caminhos que percorrerem (EEA, 2006).
- Deixar sempre algumas árvores por cortar (EEA, 2006).
- Reflorestar as áreas de corte com as mesmas espécies exploradas (MCPFE, 2006).

3.4 Obstáculos ao progresso da valorização da biomassa florestal à micro-escala

A aplicação de sistemas de valorização energética da biomassa florestal, para aquecimento residencial ou para produção de energia a nível industrial, ainda acarreta muitas dúvidas e constrangimentos ao seu progresso. Grande parte desses obstáculos já foram discutidos no Capítulo 2, contudo, alguns estudos recentes demonstraram novos obstáculos ao avanço da valorização da biomassa a uma micro-escala (residencial, serviços, pequenas e médias empresas do sector da produção de energia).

A primeira questão prende-se com a opinião pública, isto é, a aceitação da biomassa como fonte de energia. De acordo com um estudo da Comissão Europeia, os cidadãos da UE-25 são fortemente a favor do uso da energia solar e eólica, com 80% e 71% respectivamente, de aceitação pelos europeus. A biomassa é a quinta fonte de energia a contar da menos aceitável (nuclear com 20%), com 55% dos cidadãos europeus favoráveis à utilização da biomassa como FER, ou seja, a pior aceitação dentro do quadro das energias renováveis (EC, 2007).

A população portuguesa apresenta 49% de aceitação ao uso da biomassa como fonte energética, sendo um dos países com pior aceitação, juntamente com Itália (40%), Espanha (38%), Reino Unido (35%) e Malta (21%). Por outro lado, os países da Europa Central são os mais favoráveis, com 75% para a Alemanha, 73% para o Luxemburgo e 59% para a Hungria (EC, 2007).

A sociedade manifesta ainda algum preconceito relacionado com a utilização da biomassa como FER. Este fenómeno relaciona-se com o facto da sociedade europeia, principalmente do Sul da Europa, considerar a biomassa como recurso tipicamente utilizado por países menos desenvolvidos. Nos países da Europa Central, a biomassa é vista como um biocombustível com grande potencialidade a desenvolver. Esta situação é explicada pelas evoluídas políticas energéticas (de incentivo, informação, etc) e de sofisticadas tecnologias a biomassa para aquecimento residencial, incluindo a microgeração.

De modo a atenuar a realidade portuguesa neste campo, o Estado deveria implementar campanhas de educação ambiental, criar incentivos fiscais relativamente à aquisição de equipamento moderno para aquecimento a biomassa e desenvolver planos de eficiência energética, onde inclua a implementação da energia de biomassa no sector dos serviços e residencial.

Outra situação preocupante prende-se com o efeito dos gases libertados, durante a queima da biomassa em sistemas de combustão domésticos, sobre a saúde dos residentes. Apesar de se considerar que o balanço mássico de CO₂ nestes sistemas é neutro, a produção de GEE ocorre na mesma, como por exemplo, o metano e o óxido nitroso. Além disso, acontece várias vezes o caso da combustão ser incompleta, produzindo inqueimados extremamente tóxicos e perigosos como o monóxido de carbono e partículas (Wihersaari, 2005), podendo causar asfixia, alergia, agravar o estado de saúde de indivíduos asmáticos, etc. Os compostos orgânicos voláteis, como os terpenos, também são volatilizados aquando do armazenamento e queima da biomassa florestal.

A cinza é outro produto da combustão da biomassa que acarreta constrangimentos na sua gestão. Geralmente, as populações rurais utilizam as cinzas como fertilizante nas terras agrícolas, devolvendo os nutrientes que foram retirados ao solo, actuando como corrector de acidez. Contudo, as cinzas contêm teores em metais pesados significativos, pelo que, a aplicação no solo deve ser devidamente cuidada, isto é, não espalhar a cinza no terreno antes ou imediatamente depois de períodos de intensa precipitação, em períodos de plantio ou de crescimento inicial vegetal (Risse, 2002).

O envelhecimento populacional nas regiões interiores de Portugal e o consequente abandono da propriedade, permitindo a proliferação do mato, é uma questão social que tem repercuições sérias sobre a sobrevivência das florestas (principalmente, devido ao risco de incêndio). Tendo em conta que, quase a totalidade da floresta portuguesa se encontra em mãos de privados, maioritariamente rurais, a valorização da biomassa florestal para produção de energia a nível doméstico e industrial acarreta um futuro próximo cada vez mais incerto e com menos expectativas.

No subcapítulo 2.2 abordou-se a situação de Portugal exportar a sua biomassa florestal para países do Centro e Norte da Europa. Esta realidade torna ainda mais difícil o avanço da implementação da energia de biomassa florestal, porque os agricultores e restantes proprietários privados não vão querer substituir os terrenos agrícolas por povoamentos florestais ou recolher a biomassa da floresta, quando o preço da tonelada da biomassa no mercado interno português é de valor reduzido.

Todos os obstáculos discutidos neste subcapítulo são compreensíveis, tendo em conta as dificuldades acrescidas que a população rural tem vindo a sofrer nos últimos tempos. Um estudo galego refere que o período de corte para espécies arbustivas como o tojo é de 10 anos (Regueira *et al.*, 2004), ou seja, o espaço temporal de rejuvenescimento da floresta é consideravelmente longo. Este fenómeno torna ainda mais difícil o investimento de potenciais operadores do sector da produção de energia.

4 Controlo, valorização e impacte das características da biomassa florestal

A biomassa florestal apresenta características químicas e físicas diferentes de outros combustíveis sólidos. Por consequência, os resíduos florestais necessitam de tratamento antes da sua valorização energética, controlando desta forma, a qualidade deste biocombustível. O poder calorífico é o exemplo de um parâmetro físico da biomassa, importante no dimensionamento das centrais, na avaliação do potencial energético de diferentes espécies de plantas e na prevenção de incêndios florestais.

A valorização da biomassa em unidades de transformação e produção de energia eléctrica e térmica assenta em processos de conversão termoquímica, como a combustão e gaseificação. Estes processos causam impactes negativos para o meio ambiente, saúde pública e para o próprio equipamento da unidade industrial.

O Capítulo 4 engloba a revisão literária sobre os diversos processos de valorização da biomassa florestal e os impactes técnicos e ambientais resultantes das características químicas e físicas deste tipo de biomassa e das condições operatórias das centrais termoeléctricas.

4.1 Operações de logística e tratamento da biomassa florestal

A biomassa florestal como biocombustível sólido pode ser convertida em energia sob a forma de calor, electricidade e mecânica. Além disto, dependendo da tecnologia de conversão, pode-se obter outros produtos, como combustíveis sólidos (carvão vegetal), líquidos (petróleo) e gasosos (gás de síntese, biohidrogénio, biometano). As tecnologias envolvidas têm por base métodos termoquímicos e bioquímicos. Contudo, neste capítulo apenas é abordado o tratamento termoquímico, uma vez que os métodos bioquímicos foram retratados no Capítulo 2.

A valorização energética da biomassa florestal requer uma série de operações de logística e tratamento, antes da conversão desta matéria-prima nas diversas formas de energia, como mostra a Figura 5. As operações logísticas incluem a colheita, transporte e armazenamento da biomassa, de modo a garantir o abastecimento da unidade transformadora de energia. O pré-tratamento (conversão física e química) facilita o esforço na realização das tarefas anteriores e minimiza os custos associados, encarecendo o valor económico do

biocombustível para posterior conversão termoquímica e permitindo, ao mesmo tempo, o melhoramento da qualidade do biocombustível.

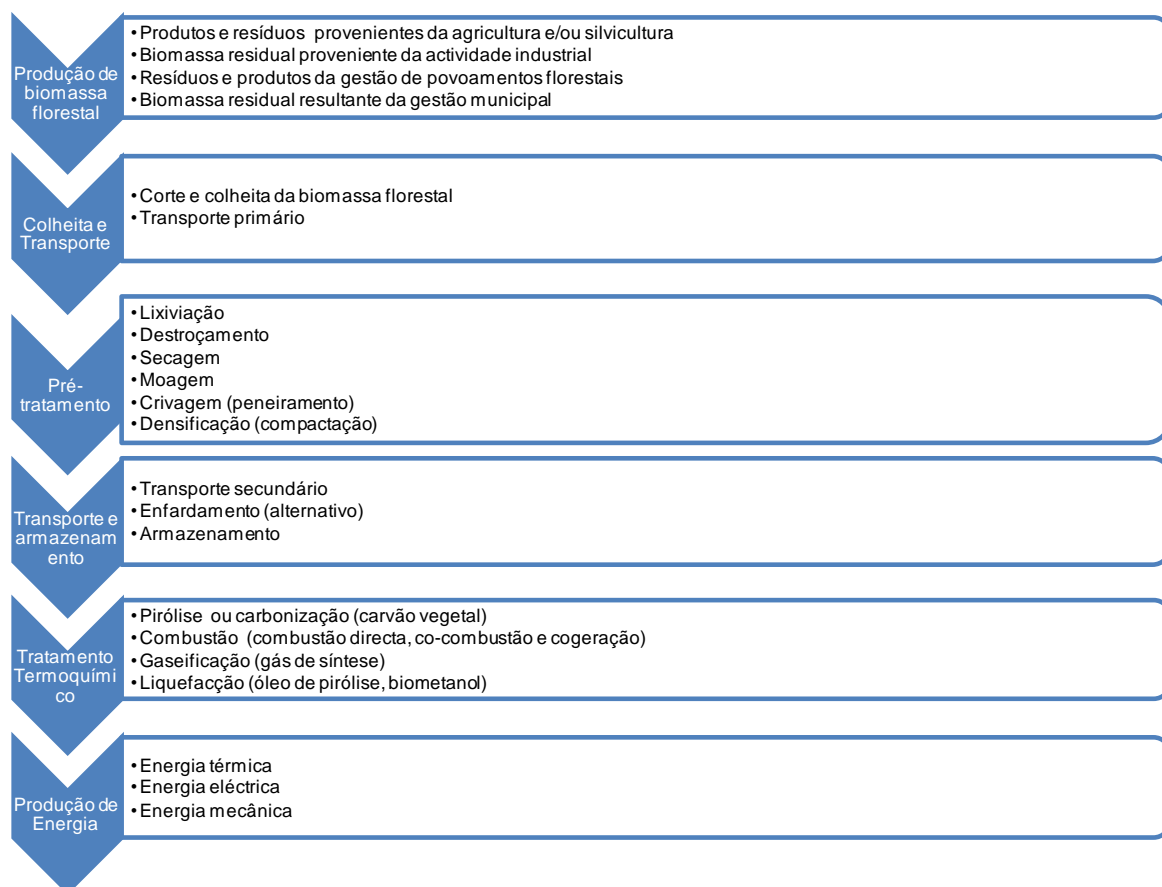


Figura 5 – Etapas de exploração e processamento da biomassa florestal (Staiss e Pereira, 2001; Van Loo e Koppejan, 2003; CBE, 2008; Netto, 2008).

A primeira etapa consiste na exploração, numa determinada área de fitomassa, de produtos e/ou subprodutos resultantes da agricultura, silvicultura, actividade industrial e da gestão de povoamentos florestais ou de áreas de lazer.

A produção de biomassa residual poderá ter origem nas operações de gestão de povoamentos florestais, tais como, o desbaste (operação silvícola de remoção selectiva de árvores), a desramação (corte de ramos), o corte final ou raso (abate de árvores para comercialização e processamento) e cortes sanitários (limpeza de áreas ardidas ou corte raso de povoamentos afectados por pragas florestais, como o caso do nemátodo do pinheiro-bravo). A gestão de parques e jardins urbanos (gestão municipal) também contribui para a produção de biomassa residual através de operações de limpeza e desramação, mencionadas anteriormente (Netto, 2008).

A indústria transformadora da madeira produz resíduos de serrim, aparas e cavacos estimados em 200 mil toneladas por ano, que podem ser valorizados energeticamente (ADENE e INETI, 2001). Igualmente, as indústrias de pasta e papel valorizam a biomassa florestal residual na produção de calor e electricidade, com ou sem cogeração, para consumo próprio e o excedente é vendido à rede eléctrica nacional (CELPA, 2008).

O fornecimento de biomassa residual também pode ser assegurado pelos resíduos agrícolas, por exemplo, o bagaço de azeitona ou de cana-de-açúcar, resíduos da poda de vinhas e de outras árvores de fruto, casca de arroz, etc.

As autarquias poderiam apostar em ecopontos dedicados a resíduos verdes, podendo este material ser valorizado na compostagem ou energeticamente. Contudo, aconselha-se a secagem prévia destes resíduos devido ao considerável teor de humidade.

O transporte primário após a colheita da biomassa é uma operação logística que encaminha a biomassa do local de exploração para o carregadouro através de tractores, “forwarders” ou por camiões. Por outro lado, o transporte secundário corresponde ao transporte da biomassa desde o carregadouro até à unidade produtora de energia. O enfardamento (a biomassa cortada é comprimida e acondicionada, formando fardos cilíndricos) é um processo alternativo que pode ser utilizado após corte da biomassa florestal para aumentar a densidade do material, facilitando o seu manuseamento e posterior armazenamento (Netto, 2008).

A biomassa florestal é uma matéria-prima que apresenta natureza heterogénea, inferior poder calorífico por unidade de volume relativamente aos combustíveis fósseis e necessita de grandes áreas de armazenamento, devido à sua baixa densidade, formas e tamanhos diversos, aumentando os custos de transporte. Assim, torna-se imprescindível a transformação física e acondicionamento prévio, ou seja, o pré-tratamento da biomassa é fundamental para obter combustíveis sólidos de alta densidade (600 a 1300 Kg/m³) e de melhor qualidade, de forma a competir no mercado com os combustíveis fósseis (CBE, 2008).

4.2 Pré-tratamento da biomassa

O pré-tratamento da biomassa florestal é uma etapa que tem como objectivo principal melhorar as características da biomassa como biocombustível, permitindo assim, a mitigação dos impactes ambientais resultantes do seu aproveitamento energético, a melhoria da eficiência de conversão da biomassa em energia, a redução dos problemas técnicos causados nas centrais termoeléctricas (por exemplo, a corrosão e incrustações) e a diminuição dos custos associados ao transporte, armazenamento e processamento.

As técnicas de tratamento abordadas neste subcapítulo relacionam-se com as que ocorreram de forma natural na floresta durante o trabalho experimental (lixiviação, secagem e biodegradação), bem como o destorroamento e acondicionamento da biomassa em pilhas. Um longo tempo de permanência das pilhas no solo da floresta conduz ao envelhecimento natural da biomassa, havendo perdas de algumas das suas características iniciais aquando do corte.

4.2.1 Destorroamento e densificação

O destorroamento ou redução de tamanho da biomassa é uma primeira fase da transformação física que consiste na redução granulométrica, obtendo a estilha de tamanho que facilita o maneo e armazenagem, tornando viável o transporte e a eficiência dos tratamentos consequentes. Esta operação pode ser executada por destroadoras móveis que são accionadas e arrastadas por tractores florestais, destroadoras auto-propulsadas e por fim, destroadoras fixas ou semi-fixas (CBE, 2008).

As desvantagens inerentes ao destorroamento relacionam-se com a presença de corpos estranhos metálicos e de partículas minerais na biomassa, que causam danos e abrasão das destroadoras, e de elementos verdes dos arbustos (folhas, ramos jovens, flores, etc), que originam obstruções e paragens no funcionamento destas máquinas. Estas situações culminam no aumento de custos de manutenção e de reparo das máquinas, para além das dificuldades associadas à escassez de boas acessibilidades ao terreno de exploração de biomassa, como a presença de terrenos encharcados, de acentuado declive e de elevada densidade de mato, que dificultam esta operação de pré-tratamento (CBE, 2008).

A densificação é outro processo de transformação física da biomassa triturada ou de serrim e aparas de madeira em pellets ou briquettes. Estes materiais podem ser queimados numa lareira, forno doméstico a lenha e fornalhas de centrais termoeléctricas. As principais vantagens do uso deste material prendem-se com a facilidade de transporte, manuseamento e armazenagem, bem como a capacidade para alimentar fornalhas ou caldeiras (Dahlman e Forst, 2001).

As pellets, ao contrário dos briquettes, são sensíveis à humidade e podem causar obstruções nos sistemas de alimentação das fornalhas devido às reduzidas dimensões do material. O prensamento da madeira destroada poderá ser de difícil execução, por isso, poderá ser necessário a adição de um agente ligante (por exemplo, folhas e ramos finos triturados, água, estrume, etc). Contudo, o aumento da pressão exercida durante a compressão poderá resolver o problema, sem ter que adicionar os referidos agentes (Dahlman e Forst, 2001).

4.2.2 Lixiviação

Após o corte da biomassa, a lixiviação em condições naturais na área de recolha é um tipo de tratamento que conduz à reciclagem de nutrientes por acção da água da chuva, isto é, os elementos inorgânicos presentes na biomassa sólida são dissolvidos e arrastados para o solo, garantindo a fertilidade deste. A transferência destes nutrientes do material sólido para a fase aquosa depende da solubilidade de cada elemento, a uma determinada temperatura. Portanto, o objectivo deste processo consiste na remoção de inorgânicos que causam, posteriormente, problemas sob o ponto de vista técnico, nas instalações de produção de energia, e ambiental (emissões de gases poluentes).

Estudos recentes apontam que os elementos solúveis mais importantes são os metais alcalinos e cloretos (Cl⁻). Os metais alcalinos, como o potássio (K), são responsáveis pela diminuição da temperatura de fusão das cinzas e inibição da redução catalítica de emissões de NO_x. Por outro lado, os cloretos são responsáveis por fenómenos de corrosão, de formação de gases ácidos e tóxicos, de volatilização de compostos alcalinos e de inibição da combustão em centrais termoeléctricas. Esta técnica permite a remoção igual ou superior a 80% de potássio e mais de 90% de cloreto (Jenkins *et al.*, 2003). Contudo, existem outros elementos que são extraídos da biomassa por lixiviação, mas em menor percentagem, como os metais pesados.

A lixiviação pode ser realizada de duas formas distintas que diferem no espaço e condições operatórias: a natural e artificial. A lixiviação natural ocorre no próprio local de corte da biomassa, estando sujeita à chuva e condições meteorológicas adversas. Por outro lado, a lixiviação artificial ocorre após a colheita da biomassa e seu transporte para a unidade industrial, sendo realizada no próprio local em condições controladas. Ambas as técnicas apresentam vantagens e desvantagens do ponto de vista ambiental e económico.

A lixiviação natural é uma técnica simples e de custos reduzidos, ao contrário da outra técnica. Contudo, na técnica natural não é possível controlar as condições operatórias, ou seja, as condições meteorológicas variam. Além disso, esta técnica também permite o risco de contaminação do solo e a decomposição da matéria orgânica, diminuindo consequentemente a qualidade da biomassa como biocombustível. Portanto, a lixiviação artificial não acarreta os riscos e problemas que podem surgir na lixiviação natural, produzindo um combustível com qualidade. Em contrapartida, os volumes de água gastos, dificuldades de lavagem e secagem da biomassa e a produção de lixiviado são desvantagens associadas a esta técnica artificial, podendo ser minimizadas, por exemplo, com a recirculação do lixiviado (Jenkins *et al.*, 2003).

Em suma, a principal diferença entre os dois métodos reside no facto de que a técnica natural permite a reciclagem de nutrientes (como o Ca, Mg, K, Na, N, P, etc) para o solo, isto é, mantém o ciclo de nutrientes indispensável à regeneração e crescimento do mato e de povoamento florestais. Por esta razão, aconselha-se que a lixiviação seja feita na própria área de corte num espaço de tempo não muito longo, dependendo da variabilidade dos parâmetros climáticos.

4.2.3 Secagem e acondicionamento

A secagem natural ou forçada é um processo que se baseia na diminuição do teor de humidade da biomassa para níveis que facilitem o manuseio económico e aumentem o rendimento energético, visto que aumenta o poder calorífico da fitomassa. O processo da secagem natural encontra-se dependente do tamanho e forma de acondicionamento do material, do tempo de secagem e das condições climáticas da estação e época do ano na respectiva área de exploração, nomeadamente a humidade do ar e temperatura ambiente, precipitação, intensidade dos ventos, grau de insolação e exposição solar ou sombria, responsáveis pela limitação da eficiência desta operação.

O acondicionamento da biomassa florestal após corte é normalmente praticado sob a forma de pilha destrocada, mas é preciso ter em conta alguns problemas que poderão advir devido à compostagem, ou seja, a degradação biológica das pilhas em condições aeróbias. O principal problema é a perda significativa do poder calorífico, caso as pilhas não sejam devidamente controladas. Este fenómeno da biodegradação é comum no processo de envelhecimento da biomassa, alterando as características químicas e físicas do material.

O Centro de Biomassa para a Energia tem realizado vários estudos e investigação na área da biomassa florestal, em especial no distrito de Coimbra. A sua larga experiência nesta área demonstrou alguns resultados relativamente ao manuseamento e controlo das pilhas de biomassa (CBE, 2008):

- No interior das pilhas, o acesso ao oxigénio atmosférico é limitado e por isso, ocorrem fermentações que permitem a proliferação de fungos e bactérias. Estes provocam um aumento de temperatura para níveis de 70 a 90 °C e a decomposição química do material lenho-celulósico. Em condições normais de compostagem, onde o oxigénio não é limitante, a temperatura no interior das pilhas atinge os 60 °C.
- As pilhas não devem ultrapassar volumes de 40 a 50 m³ de biomassa destrocada para evitar a auto-combustão motivada pelas condições anaeróbias referidas anteriormente.

- Os resíduos de biomassa não devem ser compactados pelas máquinas, porque impede a entrada de ar.
- Relativamente ao arejamento, não são aconselháveis quantidades abundantes de materiais finos, pois, quanto menor for o arejamento, maior será o aquecimento interno das pilhas.

O envelhecimento é um processo que ocorre ao longo do tempo, onde a biomassa perde as suas características químicas e físicas iniciais, ou seja, o envelhecimento é uma consequência da passagem do tempo, que torna o material mais velho e com menor capacidade de efectuar as suas funções metabólicas.

A compostagem é um dos fenómenos associado ao envelhecimento das pilhas de biomassa, existindo três fases que caracterizam esta biodegradação da biomassa na floresta: hidrolítica, termófila e de maturação.

A fase hidrolítica é a primeira que ocorre na biodegradação e deve-se em grande parte à precipitação e ao teor de humidade da biomassa, onde a hidrólise das macromoléculas através de enzimas leva à formação de compostos mais simples, como aminoácidos, açúcares solúveis, etc. Esta fase é de curta duração (dias ou semanas) e realiza-se à temperatura ambiente (Matos, 2008).

A segunda fase da biodegradação é a termófila, que se caracteriza pela assimilação (metabolização) das formas solubilizadas por bactérias e fungos, como foi descrito no primeiro tópico relativo ao manuseamento e controlo das pilhas. Nesta fase, o crescimento biológico provoca um aumento das emissões de CO₂ e H₂O e libertação de calor. Por último, a fase de maturação, em que ocorre a decomposição dos tecidos vegetais mais resistentes, como a celulose e lenhina, por acção de vermes (por exemplo, as minhocas), de gastrópodes (caracóis) e de diversos outros seres do reino animal. Esta fase corresponde a uma diminuição da temperatura, enquanto na fase termófila ocorre um aumento da temperatura até atingir o valor máximo (Matos, 2008).

4.3 Processos de conversão termoquímica da biomassa florestal

A valorização energética da biomassa florestal continua em franco progresso na Europa, principalmente nas regiões Norte e Centro, havendo um desenvolvimento de tecnologias mais sofisticadas e inovadoras. As tecnologias de conversão termoquímica são responsáveis pela transformação da energia química contida na biomassa em energia eléctrica e térmica. Os processos mais utilizados na indústria produtora de energia são a pirólise, combustão e

gaseificação, sendo a combustão o processo mais comum em centrais termoeléctricas, incineração de RSU e em fornos e lareiras residenciais.

A pirólise é definida como uma degradação térmica (desvolatilização) numa atmosfera redutora, ou seja, na ausência de agente oxidante externo. Este processo depende fortemente da taxa de aquecimento para libertação dos voláteis e da decomposição da celulose, hemicelulose e lenhina presente na biomassa. A qualidade do combustível, temperatura, taxa de aquecimento, pressão e tempo de reacção são variáveis que influenciam a pirólise e por conseguinte, os produtos sólidos, líquidos e gasosos (Staiss e Pereira, 2001; Van Loo e Koppejan, 2003).

Os produtos resultantes são o carvão vegetal, o alcatrão e gases de baixo peso molecular (CO , CO_2 , H_2 , CH_4 , C_2H_6), podendo ser valorizados de diversas formas. O carvão é utilizado como carbono activado na indústria metalúrgica ou na queima doméstica, por outro lado, o gás formado pode ser usado na produção de energia eléctrica e térmica ou sintetizado para produção de metanol ou amónia. O alcatrão, com poder calorífico de 20 a 22 MJ/L, é normalmente aproveitado para a produção de combustíveis de alta qualidade para aplicação em motores de combustão ou directamente utilizado para produção de energia através da queima em caldeira (Van Loo e Koppejan, 2003; Rosillo-Calle *et al.*, 2007).

A gaseificação é actualmente o processo mais promissor na conversão da biomassa em combustíveis gasosos limpos e em gás de síntese. Este processo consiste na combustão incompleta da biomassa, em que a quantidade do agente oxidante (ar, oxigénio, vapor de água ou CO_2) é inferior à necessidade estequiométrica. O gás de síntese é constituído sobretudo por H_2 e CO (Demirbas, 2007). Contudo, o gás produzido na gaseificação também contém, dependendo do agente oxidante e do combustível utilizado, CO_2 , H_2O , CH_4 e outros hidrocarbonetos leves. Se o ar for o agente oxidante utilizado, então o gás resultante da gaseificação apresenta baixo poder calorífico superior (PCS de 4 a 7 MJ/Nm³ bs), caso o agente seja o oxigénio puro, o gás obtido no processo expressa um PCS na ordem de 10 a 18 MJ/Nm³ bs (Van Loo e Koppejan, 2003).

O gás de síntese pode ser valorizado na produção de metanol para queima em motores diesel ou para produção de energia através de turbina a gás ou pela combustão em caldeira e posterior produção de água quente ou vapor de água. Caso o gás resultante da gaseificação da biomassa for previamente limpo, removendo as partículas de carvão, cinza e compostos alcalinos, este pode ser aproveitado, de forma directa, em centrais de ciclo combinado (Demirbas, 2007). As centrais de ciclo combinado conjugam dois tipos de turbina, a turbina a

gás e turbina a vapor. O gás a elevada temperatura passa primeiro pela turbina a gás e depois aquece a água, permitindo produzir vapor de água que irá passar na turbina a vapor.

A gaseificação ainda está numa fase pré-comercial, mas apresenta benefícios relativamente ao sistema de combustão completa, como o aumento da eficiência das centrais para valores superiores a 40%, a flexibilidade na utilização em caldeiras e turbinas a gás, a redução do esforço e custos relacionados com a logística (mais fácil de transportar). Apesar destas oportunidades emergentes, a tecnologia de gaseificação é muito cara e exige pessoal técnico altamente qualificado para a sua operação e manutenção (Rosillo-Calle *et al.*, 2007).

A combustão é o processo mais convencional e tradicional na história da actividade industrial, caracterizando-se pela queima da biomassa a altas temperaturas (800-1000 °C, dependendo do teor de humidade da biomassa) e na presença de um agente oxidante (oxigénio ou ar) em excesso em relação à necessidade estequiométrica, garantindo condições óptimas para a combustão completa do biocombustível (Netto, 2008).

A sequência de fases do processo de combustão é estabelecida da seguinte forma: secagem, pirólise, gaseificação e por fim, a combustão completa. A secagem, a temperatura inferior a 100 °C, é útil na redução do teor de humidade da biomassa. Apesar disto, alguns problemas operacionais e técnicos poderão colocar em causa a completa combustão do material. Estes problemas, na sua maioria, estão relacionados com o reduzido tempo de residência da biomassa na grelha da fornalha, a temperatura de combustão baixa ou uma mistura deficiente do combustível com o oxigénio (ou ar) primário que é injectado na câmara de combustão (Matos, 2008). O fenómeno relatado é preocupante no sentido de que origina emissões de inqueimados gasosos (CO, dioxinas, partículas, hidrocarbonetos, entre outros) e sólidos (resíduo carbonoso). Este assunto será mais desenvolvido no subcapítulo seguinte.

Nos sistemas de combustão, a conversão da biomassa em calor tem uma eficiência de 85 a 90%, enquanto a eficiência de produção de energia eléctrica nas centrais é de 17 a 25% (Rosillo-Calle *et al.*, 2007). Por esta razão, a cogeração é uma oportunidade emergente que permite aumentar a eficiência das centrais termoeléctricas até 90%. Este processo aproveita tanto o calor residual como a energia eléctrica, produzidos a partir da conversão da biomassa florestal. O calor residual é recuperado e distribuído para as populações que se encontram na proximidade da central, para aquecimento de edifícios, e a energia eléctrica produzida é fornecida à rede eléctrica nacional.

Outro processo é a liquidificação, a baixas temperaturas e alta pressão, que inclui a pirólise e a síntese do metanol. Neste processo, o líquido produzido possui um elevado poder calorífico e um baixo teor de oxigénio, comparativamente com o alcatrão produzido na pirólise (Staiss e

Pereira, 2001). A síntese do metanol provém do gás de síntese da pirólise (CO e H_2), tendo diversas aplicações como foram referidas anteriormente.

As novas políticas de combate às alterações climáticas, com a mitigação de GEE, assentam também na promoção da utilização da biomassa em processos de co-combustão em centrais termoeléctricas a carvão. Este processo tem vantagens como a redução dos custos de investimento por unidade de energia produzida (não há necessidade de investir na aquisição de outra tecnologia), a obtenção de eficiências superiores às centrais dedicadas e a mitigação das emissões de CO_2 , NO_x e SO_2 provenientes da queima do carvão (Rosillo-Calle *et al.*, 2007).

Em sùmula, a eficiência dos processos de conversão da biomassa em energia eléctrica e térmica dependem grandemente do tipo e qualidade da biomassa. Por isso, as centrais termoeléctricas devem necessariamente escolher a tecnologia que melhor se adapte à qualidade do biocombustível, prevenindo assim, problemas futuros ao nível dos equipamentos de conversão e de tratamento do efluente gasoso.

4.4 Impactes das características da biomassa florestal sobre o ambiente e sistemas de combustão

As características da biomassa florestal são cada vez mais objecto de estudo, desenvolvendo-se novas tecnologias para o melhoramento dos processos de valorização desta matéria-prima, bem como os métodos de pré-tratamento. A qualidade da biomassa está dependente de diversos factores intrínsecos e extrínsecos, durante o ciclo de vida da biomassa florestal enquanto combustível sólido.

Relativamente aos sistemas de combustão, as tecnologias existentes no mercado estão disponíveis para determinadas qualidades de combustível sólido. Por isso, quanto menos homogéneo e de baixa qualidade for o combustível, maiores serão os custos de manutenção e aquisição de tecnologias mais sofisticadas.

Desde a fase do crescimento da biomassa, passando pela fase de transporte, armazenamento e pré-tratamento, até à fase energética, a qualidade da matéria-prima vai sendo alterada por diversos factores físicos, químicos, ambientais e técnicos. Neste trabalho importa retratar a fase energética, uma vez que, esta fase está associada à qualidade do biocombustível final que é fundamental para o processo de combustão em si, isto porque, influenciará as condições operatórias. A qualidade do combustível influencia a eficiência da combustão, bem como o bom funcionamento das tecnologias (permutadores de calor,

condutas, caldeira, tecnologias de tratamento de efluentes gasosos, etc). Nesta fase, os factores que mais influenciam a qualidade da biomassa são os teores de humidade, cinzas, voláteis e de carbono fixo, a densidade (já abordada nos subcapítulos 4.1 e 4.2), a composição química e o poder calorífico (Van Loo e Koppejan, 2003).

4.4.1 Características químicas da biomassa florestal

Os combustíveis florestais são constituídos quimicamente por arranjos complexos de celulose, hemicelulose e lenhina, mas também por minerais, lípidos, proteínas, extractivos (terpenos e resinas), amido, açúcares, água (as células dos tecidos condutores são saturadas em água), etc. A quantidade destes compostos presente nas plantas depende do seu estado de desenvolvimento e tipo de tecido ou estrutura (folhas, caules, flores, etc), variando de espécie para espécie (Jenkins *et al.*, 1998; Gomes, 2001).

A biomassa florestal é constituída maioritariamente por componentes estruturais, designadas por fibras vegetais (celulose, hemicelulose e lenhina). A celulose $(C_6H_{10}O_5)_n$ é classificada como hidrato de carbono, constituída por longas cadeias lineares do monómero glicose $(C_6H_{10}O_6)$ e é o principal constituinte da biomassa florestal, representando cerca 40 a 45% do peso seco da madeira. As hemiceluloses consistem numa mistura de polímeros de açúcares (como as pentoses, hexoses e ácidos urónicos) e são classificadas como polissacarídeos (à semelhança da celulose), apresentando cadeia linear de glicose mais curta. Estes compostos são divididos em pentosanas $(C_5H_8O_4)$ e hexosanas $(C_6H_{10}O_5)$, representando 20 a 35% do peso seco da madeira, e possuem poder calorífico igual ao da celulose, mas bastante menor que o da lenhina. Por último, a lenhina é um polímero fenólico irregular e amorfo, constituído por unidades de fenilpropano substituídas por grupos hidroxilo e metoxilo, formando uma estrutura tridimensional. Este composto representa cerca de 15 a 30% do peso seco da madeira e assume a importante função de conferir rigidez e impermeabilidade à parede celular e consequentemente a resistência mecânica a factores externos, ou seja, a protecção dos tecidos vegetais (Jenkins *et al.*, 1998; Van Loo e Koppejan, 2003).

As hemiceluloses, juntamente com a celulose, pectina e glicoproteínas, são constituintes da parede celular das células vegetais com considerável resistência à decomposição por acção microbiológica ou térmica, bem como das resinas. Contudo, a lenhina é a última fibra vegetal a ser degradada na compostagem devido à sua alta resistência (Gomes, 2001).

Os extractivos correspondem aos terpenos e resinas, que são facilmente removidos por meio de solventes. Os terpenos são polímeros de isopreno $(C_6H_{12})_n$ e encontram-se fundamentalmente em folhas e ramos finos (as agulhas do pinheiro são ricas nestes extractivos) e apresentam teores na ordem do teor médio de cinzas. Estes compostos voláteis

são responsáveis pelo cheiro característico dos pinhais e eucaliptais. Por outro lado, as resinas são compostos não-voláteis e apresentam, juntamente com os terpenos, aproximadamente o dobro do poder calorífico da celulose (Naturlink, 2009).

Em termos de composição elementar, a biomassa florestal é caracterizada pela presença de elementos, por ordem decrescente de abundância, como o carbono (30 a 60% bs), o oxigénio (30 a 40% bs), o hidrogénio (5 a 6% bs) e por fim, elementos como o azoto, enxofre e cloro (inferiores a 1% bs) (Jenkins *et al.*, 1998). Nota-se que o teor de oxigénio presente na biomassa é significativo, contudo, interessava ocorrer teores de carbono superiores ao do oxigénio, pois o poder calorífico aumentava consideravelmente, apesar de o oxigénio ser também útil durante o processo de combustão.

O conteúdo em oxigénio da biomassa (oxigénio estequiométrico), que é libertado durante a pirólise, é fundamental para a ocorrência da reacção de combustão, sendo o restante oxigénio necessário proveniente do ar primário injectado na câmara de combustão através da grelha (oxigénio primário). O carbono e hidrogénio presente na biomassa são convertidos nas formas gasosas de CO₂ e H₂O durante a combustão. Contudo, o carbono da biomassa apresenta-se parcialmente na forma oxidada, o que explica os baixos valores de PCS para este tipo de combustíveis sólidos, em comparação com o carvão (Obernberger e Thek, 2004).

4.4.2 Características físicas da biomassa florestal

O conhecimento das propriedades físicas dos biocombustíveis sólidos é de extrema importância para o dimensionamento de todo o equipamento associado a uma central termoelétrica, bem como na gestão das actividades logísticas, operacionais e de manutenção.

Geralmente, a biomassa contém elevados teores de matéria volátil e baixos teores de resíduo carbonoso (resíduo constituído por cinza e carbono fixo) comparativamente com os combustíveis fósseis, como o carvão, o que torna a biomassa um combustível com bastante reactividade (Van Loo e Koppejan, 2003). Relativamente à humidade da biomassa, quanto maior for a humidade, menor será o PCI, a eficiência e temperatura de combustão (Obernberger e Thek, 2004). O teor de humidade da biomassa que alimenta as fornalhas das centrais pode variar entre 25 a 55% btq (para cascas e resíduos agrícolas) ou inferior a 10% para pellets e resíduos de processamento da madeira seca (Van Loo e Koppejan, 2003).

A dimensão e distribuição granulométrica das partículas constituintes do combustível determinam o dimensionamento do sistema de alimentação, da tecnologia de combustão e dos sistemas de tratamento dos efluentes gasosos (ciclone e filtro de mangas). A conversão

física da biomassa em pellets é vantajosa no sentido de que a distribuição do tamanho das partículas é homogénea, ao contrário da biomassa sem este tipo de processamento (Van Loo e Koppejan, 2003).

As cinzas são também um produto do processo de combustão, correspondendo à fracção inorgânica da biomassa. A constituição das cinzas varia muito, consoante as espécies vegetais e o solo em que se desenvolveram, sendo maioritariamente constituídas por óxidos: SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , K_2O , Na_2O , entre outros (Jenkins *et al.*, 1998). Contudo, o potássio é um elemento que diminui o ponto de fusão das cinzas, levando à formação de escórias e depósitos (Obernberger e Thek, 2004). A presença de metais pesados na biomassa também acarreta impactes negativos na qualidade do resíduo carbonoso e das cinzas volantes, havendo o risco para a saúde pública por inalação das finas partículas de cinza volante ou por contacto da escória com recursos hídricos ou por contaminação de solos (prejudicando também a saúde de outros seres vivos, como plantas, insectos, aves, etc).

O poder calorífico superior (PCS) e inferior (PCI) da biomassa estão dependentes das características da biomassa florestal, assumindo um papel de grande relevo relativamente ao dimensionamento das tecnologias e na eficiência do processo de conversão energética destes resíduos sólidos. Este parâmetro será apresentado e discutido em pormenor no subcapítulo 4.4.4.

Concluindo, os efluentes gasosos e poeiras produzidos numa central termoelétrica a biomassa florestal têm génese nas características químicas e físicas do biocombustível respectivamente e, também, nas condições operatórias na câmara de combustão. Estas últimas relacionam-se com o facto de a combustão incompleta, produzindo os chamados poluentes inqueimados (CO , hidrocarbonetos, partículas, etc). As causas inerentes à combustão ser incompleta já foram referidas no subcapítulo 4.3.

4.4.3 Impactes sobre o ambiente e sistemas de combustão

As propriedades químicas da biomassa acarretam impactes negativos para o meio ambiente, nomeadamente as emissões de gases poluentes e tóxicos. Para além disso, também causam problemas técnicos, como a corrosão e abrasão do equipamento de uma central e por conseguinte, originam pesados custos associados à manutenção do equipamento e minimização dos impactes ambientais, bem como os custos relacionados com a gestão das cinzas e sua eliminação. Os efeitos (consequências) gerados pelas propriedades químicas e físicas, que caracterizam a biomassa florestal, estão resumidos na Tabela 3.

A análise da Tabela 3 permite concluir que, as características inerentes à biomassa florestal geram problemas ambientais (emissões de poluentes gasosos, produção de resíduos sólidos (escória) e líquidos), de saúde pública e operacionais bastante preocupantes. A composição química da biomassa pode propiciar a corrosão do equipamento de combustão, de aproveitamento de calor e de tratamento dos efluentes gasosos, provocada pela condensação de gases ácidos junto a partículas de reduzida dimensão (maior área superficial de contacto). Além disso, as propriedades químicas do combustível alteram a temperatura do ponto de fusão das cinzas, limitando a utilização (valorização material) das cinzas (por exemplo, aplicação em asfalto e terraplanagem) e fomentando problemas na sua eliminação em aterro de inertes e até mesmo no equipamento de recolha e transporte de cinzas. Relativamente aos elementos químicos presentes na biomassa (metais alcalinos e alcalino-terrosos, cloretos e metais pesados), estes serão abordados ao longo dos Capítulos 5 e 6.

Tabela 3: Características físico-químicas dos biocombustíveis sólidos e seus principais impactes (Van Loo e Koppejan, 2003; Obernberger e Thek, 2004).

	Características	Impactes ou efeitos
Características físicas	Humidade	tempo de armazenamento, perda de matéria seca, auto-combustão, dimensionamento do equipamento, PCI, temperatura de combustão
	Voláteis	decomposição térmica
	Cinzas	emissões de partículas, manuseamento das cinzas, a utilização/eliminação das cinzas, tecnologia de combustão
	fusão das cinzas	segurança operacional, tecnologia de combustão, sistema de controle de processos
	Poder calorífico (PCS e PCI)	utilização do combustível, eficiência da combustão, dimensionamento do equipamento
	fungos	riscos para a saúde pública
	densidade	logística (armazenamento, transporte e manuseamento)
	densidade das partículas	condutibilidade térmica, decomposição térmica, abrasão, dimensionamento de despoeiradores
	dimensão física, forma, distribuição de tamanhos das partículas	transporte e manuseamento, tecnologia de combustão, segurança operacional, secagem, formação de poeiras, abrasão, dimensionamento de despoeiradores
	material fino e estilha	volume de armazenamento, perdas por transporte, formação de poeiras, abrasão
Características químicas	Carbono (C)	PCS
	Hidrogénio (H)	PCS e PCI
	Oxigénio (O)	PCS
	Cloreto (Cl)	emissões de dioxinas e furanos policlorados (PCDD/F) e HCl, formação de sais (KCl e NH ₄ Cl), corrosão
	Azoto (N)	emissões de NO _x e N ₂ O
	Enxofre (S)	emissões de SO _x , formação de sais (K ₂ SO ₄), corrosão
	Flúor (F)	emissões de HF, corrosão
	Potássio (K)	corrosão (em permutadores de calor, caldeiras), diminui a temperatura

Sódio (Na)	de fusão das cinzas, formação de aerossol, utilização das cinzas
Magnésio (Mg)	aumenta a temperatura de fusão das cinzas, utilização das cinzas
Cálcio (Ca)	
Fósforo (P)	utilização das cinzas
Metais pesados (Pb, Zn, Fe, Cd, Cu, Cr, Hg, etc)	emissões, utilização das cinzas, formação de aerossol

4.4.4 Poder calorífico da biomassa florestal

A avaliação energética dos combustíveis é realizada a partir da determinação do poder calorífico. Este parâmetro físico é de extrema importância não só para o dimensionamento de uma central produtora de energia, como também para revelar o potencial energético de diferentes espécies de arbustos (mato).

Em termodinâmica, muitas vezes é utilizado o conceito de poder calorífico de um combustível, em vez dos conceitos de energia interna de combustão (U) e entalpia de combustão (H). O poder calorífico é definido como a quantidade de calor (energia) fornecida ao exterior, quando uma unidade de quantidade de combustível (massa ou volume) é completamente queimada num calorímetro em condições de pressão ou volume constante, definindo-se como entalpia e energia interna respectivamente, e tendo a água como produto líquido ou gasoso (Matos, 2008). A tabela seguinte evidencia os conceitos apresentados e as diferenças entre si.

Tabela 4: Diferenças termodinâmicas entre PCS e PCI (Matos, 2008).

	Poder calorífico	Expressão termodinâmica	Estado físico da água
PCS	a volume constante	$PCS_v = \Delta U^{\circ}_{\text{comb, água(l)}}$	líquido
	a pressão constante	$PCS_p = \Delta H^{\circ}_{\text{comb, água(l)}}$	
PCI	a volume constante	$PCI_v = \Delta U^{\circ}_{\text{comb, água(g)}}$	gasoso
	a pressão constante	$PCI_p = \Delta H^{\circ}_{\text{comb, água(g)}}$	

Na análise da Tabela 4 verifica-se que o poder calorífico divide-se em dois tipos: o PCS e o PCI. O PCS corresponde à quantidade de energia libertada na combustão completa de uma unidade de massa de biomassa, sendo a água um produto da combustão que se condensa (a água líquida provém da humidade e do teor de hidrogénio presente na biomassa). Este parâmetro é determinado experimentalmente em laboratório através de uma bomba calorimétrica. O PCS é muito utilizado na determinação de índices de risco de incêndio, sendo muito útil na prevenção e combate de incêndios florestais (Regueira *et al.*, 2001b).

O PCI difere do PCS apenas no estado físico da água que se forma durante a combustão da biomassa, enquanto no PCS a água está na forma líquida, no PCI a água permanece na fase gasosa, isto é, na forma de vapor de água. Esta variável pode ser determinada a partir do valor do PCS para a mesma amostra. O PCI é largamente utilizado na avaliação dos recursos florestais sob o ponto de vista energético, por isso, o conhecimento da densidade arbustiva disponível na floresta é essencial para o estudo de viabilidade de um projecto de construção de uma central termoeléctrica a biomassa florestal. Além disso, o conhecimento do PCI da biomassa, em base tal e qual, permite escolher o melhor momento para a exploração e processamento dos recursos florestais (Regueira *et al.*, 2001a).

O equipamento associado à determinação do PCS de amostras de biomassa é a bomba calorimétrica. De um modo convencional, a bomba com amostra é colocada num recipiente isolado, evitando trocas de calor com o ambiente, com água e a variação de temperatura desta vai sendo medida através de um sensor. Através desta diferença de temperatura e conhecendo a capacidade calorífica específica para a água, torna-se possível a determinação do calor libertado durante a reacção de combustão da biomassa. O modo de funcionamento deste equipamento será explicado no subcapítulo 5.2.7.

A inflamabilidade é outro conceito que ocorre em diversos estudos relacionados com a avaliação energética da biomassa, sendo definida como a facilidade que um tipo de material possui em queimar-se de forma espontânea ou por exposição a determinadas condições ambientais (auto-combustão). Este parâmetro é também muito utilizado na determinação de índices de risco de incêndio em que, quanto menor for a inflamabilidade do material, maior será a sua resistência para queimar (Regueira *et al.*, 2002).

O poder calorífico depende de diversos factores ambientais, como a temperatura, precipitação, produtividade vegetal, o potencial de evapotranspiração das plantas, entre outros, que são específicos da região onde foram recolhidas as amostras de biomassa. Assim, a informação relativa a estas variáveis do clima e da vegetação permite escolher o melhor momento de abate da vegetação na floresta e a sua consequente exploração para produção de energia (Regueira *et al.*, 2002).

Um estudo realizado na Galiza (Regueira *et al.*, 2004) sobre a avaliação do potencial energético de espécies de arbustos existentes na floresta desta região espanhola conclui que, o PCS mantém-se constante ao longo do ano, ao contrário do PCI que depende fortemente do teor de humidade da biomassa. Por este motivo, a secagem prévia da biomassa é uma etapa importante no melhoramento da qualidade deste biocombustível para valorização energética.

O estudo incidiu sobre diversas espécies, incluindo a espécie *Ulex europaeus* (também estudada neste trabalho), no seu corte e colheita em diferentes locais e meses (Novembro, Janeiro, Março, Maio, Julho, Agosto e Setembro), abrangendo as diferentes estações do ano. Os resultados estão representados na figura abaixo.

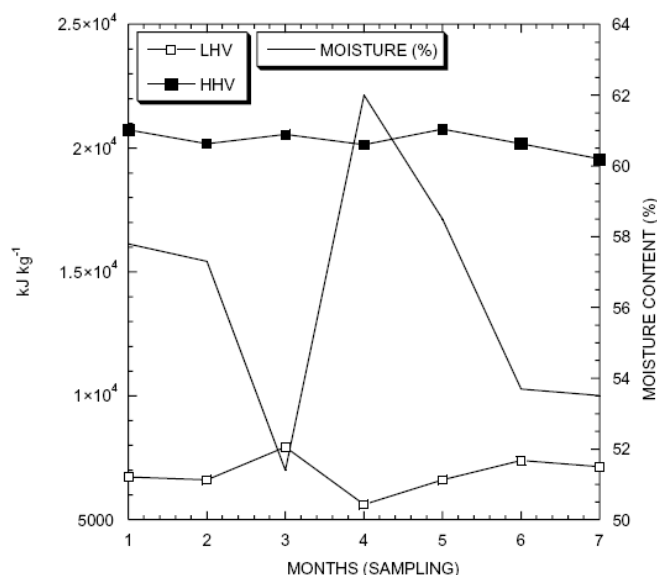


Figura 6 – Evolução do PCS, PCI e humidade das amostras de *Ulex europaeus*, recolhidas ao longo do tempo, da localidade de Brión – A Coruña (Regueira *et al.*, 2004).

A análise do gráfico permite verificar que o PCI atingiu o seu menor valor no mês de Maio (5616,59 KJ/Kg btq), aquando do maior teor de humidade (62,0% btq), correspondendo ao período de maior precipitação. O PCS mantém-se praticamente constante ao longo dos 7 meses, num valor de cerca de 20,1 MJ/Kg btq.

O mesmo estudo avaliou também o poder calorífico de matéria degradada (morta) ao fim de 9 meses após corte e os resultados demonstraram que o PCS é semelhante ao das amostras recolhidas ao longo dos 7 meses, com a excepção do tojo. O tojo apresentou um decréscimo do PCS, o qual se explica pela volatilização de compostos de elevado teor energético durante o processo de decomposição na floresta (Regueira *et al.*, 2004).

O mesmo estudo concluiu também que as condições climáticas da região, principalmente a temperatura e humidade, influenciam bastante a inflamabilidade da biomassa, mas não em relação ao PCS. A biomassa degradada apresentou índice de risco de incêndio máximo, o que torna este material susceptível de iniciar e propagar fogos na floresta, ou seja, a acumulação de biomassa arbustiva na floresta deve ser evitada de forma a prevenir os incêndios florestais (Regueira *et al.*, 2004).

Outro estudo revelara que o PCI de algumas espécies (*Castanea sativa*, *Quercus pyrenaica*, *Alnus glutinosa*) aumentou no Outono e Inverno, o que pode ser explicado pelo facto destas espécies apresentarem os períodos de floração na Primavera ou Verão (as folhas e flores, partes verdes das plantas, causam a diminuição do PCI). O mesmo estudo refere que o melhor período de exploração da biomassa florestal é no Outono, porque nesta estação os resíduos florestais são mais abundantes, a humidade é baixa, o crescimento das plantas é menor e, assim, o PCI e inflamabilidade são maiores, portanto, a retirada destes resíduos reduzirá o risco de incêndio na Primavera e Verão (Regueira *et al.*, 2001b).

O aproveitamento energético dos resíduos florestais provenientes do eucalipto e pinheiro-bravo podem gerar cerca de 210 milhões de euros (partindo de uma tarifa energética de 0,04 €/KW.h), como se pode observar na Tabela 5. Assumindo um rendimento de 25% para a central de biomassa, poderá ser injectado na rede nacional espanhola cerca de 5 bilhões de KW.h, o que corresponde a 3% da energia eléctrica produzida durante um ano em Espanha (Regueira *et al.*, 2001a).

Tabela 5: Produção de energia eléctrica a partir de resíduos florestais de eucalipto e pinheiro-bravo (Regueira *et al.*, 2001a).

Povoament o florestal	Área [ha]	n.º árvores/h a	Resíduos florestais [Kg/árvore]	Período de corte [anos]	PCI [KJ/Kg btq]	Humidade [% btq]	Energia fornecid a á rede [KW.h]	Ganho monetári o [euros]
Pinus pinaster	550 000	2000	99,8	20	7568,01	40,5 - 60,5	2,87x10 ⁹	121,8x10 ⁶
Eucalyptus globulus	250 000	2500	98,4	15	7476,44	47,2 - 54,7	2,10x10 ⁹	89,6x10 ⁶

Os diversos estudos que se realizaram na região galega convergem na principal conclusão de que a biomassa arbustiva (mato) apresenta um poder calorífico aproximadamente estável ao longo do ano e viável, enquanto matéria-prima para uma central produtora de energia eléctrica e térmica, para além de ter o benefício ambiental de reduzir o risco de incêndio florestal. O período de corte para espécies arbustivas como o tojo é de 10 anos, de forma a permitir o seu rejuvenescimento e crescimento.

Normalmente, o PCS da biomassa florestal encontra-se na gama de 18 a 21 MJ/Kg bs (Van Loo e Koppejan, 2003). As expressões analíticas utilizadas na determinação do poder calorífico superior e inferior estão documentadas no subcapítulo 5.2.7.4.

5 Metodologia experimental

A metodologia experimental que foi executada durante o trabalho de investigação assenta em duas vertentes: a metodologia de campo e a laboratorial. A primeira foi seguida no trabalho de campo, ou seja, durante as saídas de campo. A segunda metodologia refere-se aos procedimentos experimentais que foram realizados num laboratório do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro.

A metodologia de campo prende-se com a localização e caracterização da área de estudo, o método de amostragem das plantas que foi desenvolvido para determinar a densidade dos arbustos nos quadrados de amostragem, a identificação e selecção das espécies arbustivas na área de estudo, o controlo das condições de envelhecimento da biomassa em pilhas, a caracterização de variáveis ambientais ao longo do tempo (precipitação e temperatura) e o controlo do processo de secagem dos fardos de biomassa na floresta. Portanto, estas actividades foram desenvolvidas na própria área em estudo.

A metodologia laboratorial inclui a preparação, codificação e preservação das amostras de biomassa, a determinação da humidade total (inclui as determinações do peso seco ao ar no laboratório e da humidade na estufa a 105 °C), do teor em cinzas e em matéria volátil, do poder calorífico e de elementos solúveis e totais. Estas análises permitiram caracterizar as amostras de biomassa recolhidas na área de estudo ao longo do trabalho de investigação, desde o dia 1 de Novembro de 2008 até ao dia 16 de Abril de 2009, com o intuito de avaliar a evolução de determinados parâmetros ao longo do tempo e qual a influência das condições de acondicionamento da biomassa sobre os parâmetros estudados. Assim, o Capítulo 5 abordará todos os assuntos relacionados com as metodologias implementadas e seguidas durante o trabalho de investigação.

5.1 Metodologia de campo

Neste ponto sobre a metodologia de campo vão ser descritas as características, os procedimentos e técnicas de amostragem efectuadas no trabalho de campo, permitindo deste modo, a recolha de amostras de biomassa florestal para posterior análise detalhada em laboratório e comparação dos resultados obtidos com as condições de tratamento que as pilhas de biomassa estiveram sujeitas em campo.

5.1.1 Localização e caracterização da área de estudo

A amostragem da biomassa florestal no decorrer do trabalho de campo incidiu numa área restrita, típica das plantações florestais do noroeste português, onde foram efectuadas a montagem das quatro pilhas de biomassa com dois tipos de corte das plantas, a monitorização de determinados parâmetros, nomeadamente da temperatura ambiente e da precipitação responsável pela lixiviação das pilhas de biomassa, e a secagem da biomassa em condições naturais.

O local de estudo localiza-se na Região Litoral - Centro de Portugal Continental, numa área florestal de propriedade privada na freguesia de Vilamar, pertencente ao concelho de Cantanhede, distrito de Coimbra. Esta freguesia abrange uma área estimada em 556 hectares, caracterizada como rural e apresentando importantes manchas florestais e culturas agrícolas intensivas. Em termos de distância, Vilamar dista cerca de 12 Km (quilómetros) da sede de concelho, cerca de 26 Km de Aveiro e 13 Km do Oceano Atlântico.

Na área de estudo realizou-se a amostragem em três quadrados e o corte de plantas em duas parcelas para montar quatro pilhas de biomassa. A zona está rodeada de povoamentos florestais de pinheiro-bravo e de alguns eucaliptais, como se pode observar na Figura 7.

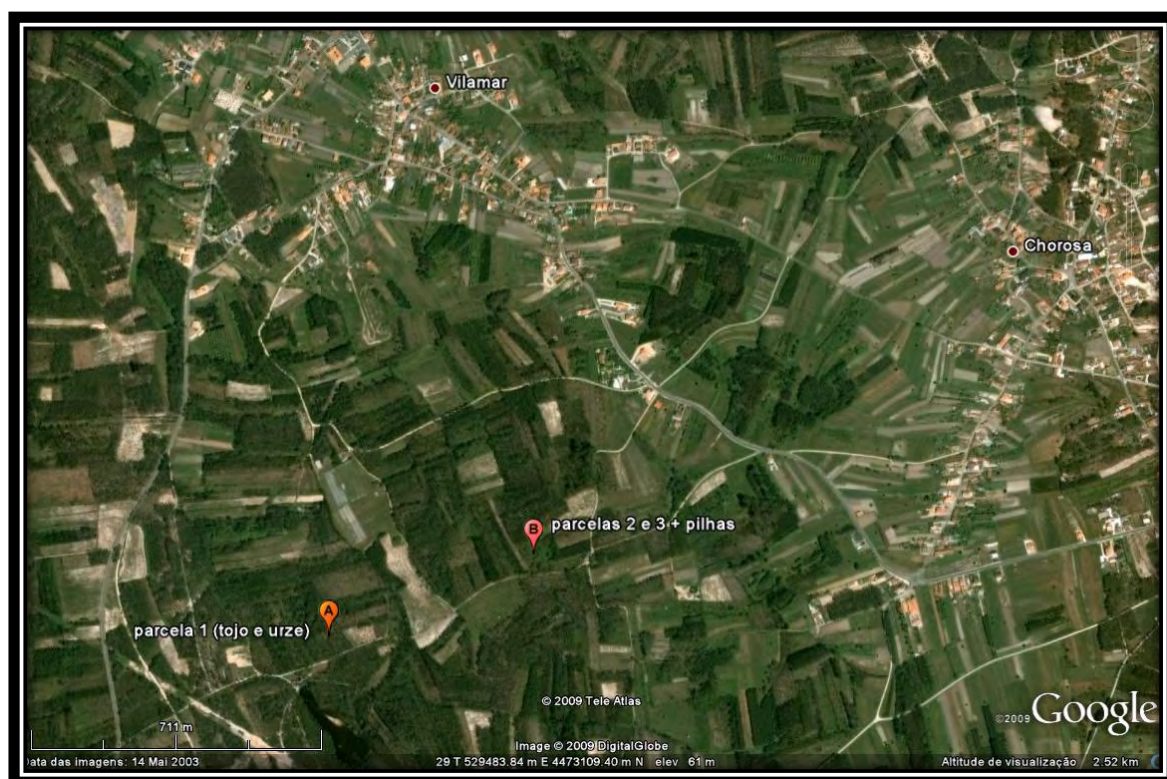


Figura 7 – Localização geográfica da localidade de Vilamar, das parcelas de amostragem e das pilhas de biomassa.

A área florestal em estudo insere-se na Região Natural da Gândara, apresentando características mediterrânicas com forte influência marítima do Oceano Atlântico. Esta área é classificada como florestal, onde o pinheiro-bravo e o eucalipto são os tipos de povoamentos predominantes. A preparação de terreno para silvicultura, principalmente de eucalipto, também era visível no local. As parcelas de terreno, onde foram feitas as pilhas e as amostragens, estavam localizadas em zonas florestais sem actividade de corte do mato, com elevada densidade de biomassa arbustiva (mato). A Figura 8 demonstra as condições ambientais da parcela 1 de amostragem e do local onde foram montadas as pilhas, após a remoção do mato (imagem do lado direito da Figura 8) para permitir a construção das pilhas e monitorização dos fardos de biomassa a secarem no solo da floresta.



Figura 8 – Local de amostragem da parcela 1 (imagem do lado esquerdo) e zona de montagem das pilhas de biomassa (imagem do lado direito).

O solo predominante no local de estudo é do tipo arenoso, derivado de areias dunares e plano, mais ou menos improdutivo. É classificado como um solo podzol com surraipa de areias e arenitos. Este tipo de solo é caracterizado por uma textura ligeira, predominando a fracção areia fina, grande permeabilidade, relevo plano, capacidade de troca catiónica e capacidade de campo baixas e razão C/N elevada. Os solos que se formam pelo processo de podzolização são evoluídos, resultantes da acidificação acentuada do húmus, com formação de grandes quantidades de compostos orgânicos que se deslocam para a parte inferior do perfil deste tipo de solos. Nestes solos ácidos, compostos como óxidos de ferro e alumínio também são arrastados para a camada mais inferior do perfil (Abreu, 1977).

Num clima com influência atlântica, como o de Vilamar, a elevada precipitação e a presença de povoamentos de pinheiro (vegetação acidificante) favorecem a podzolização, bem como outros factores ecológicos e geológicos (Abreu, 1977). O conhecimento das características do solo é fundamental para a compreensão da nutrição das plantas, uma vez que, cada tipo de solo apresenta propriedades e número de horizontes variável, com diferentes constituintes

físicos, químicos e biológicos. Assim, os solos são classificados consoante a distribuição e proporção dos horizontes e respectivos constituintes.

5.1.2 Método de amostragem

A amostragem é a primeira etapa de um trabalho de investigação e a mais importante, tendo em conta que, será responsável pela influência nos resultados experimentais e conclusões. Por isso, o método de amostragem deve ser o que melhor se adapta às condições e características da zona, bem como aos objectivos que se pretendem atingir no trabalho.

Os métodos de amostragem da vegetação diferem essencialmente no tamanho da área a amostrar e na forma que essa área possui (rectângulos, círculos, quadrados, etc). Neste caso, o método utilizado foi a chamada técnica dos quadrados.

Os objectivos desta etapa do trabalho são a identificação e selecção de espécies de plantas encontradas no mato que poderão ter um interesse acrescido no sentido da valorização energética, a determinação da densidade da biomassa arbustiva na respectiva área de estudo, a avaliação do efeito da secagem natural na biomassa e por fim, a disponibilização do material recolhido nessa área para constituição das pilhas de biomassa que vão ficar a envelhecer (a lixiviar e a biodegradar) na floresta, sendo posteriormente retirados vários exemplares das pilhas ao longo do tempo para análise em laboratório.

Como qualquer método de amostragem, a representatividade das amostras é de extrema importância e para isso torna-se necessário identificar e seleccionar as espécies, a que se dá prioridade no estudo, por melhor se adequarem aos objectivos referidos anteriormente, ou seja, as espécies com maior potencial para a produção de um biocombustível sólido.

A técnica dos quadrados é um método simples e de fácil concretização, muito utilizado na área de ecologia de campo, e que consiste em delimitar uma determinada área representativa de tamanho exactamente conhecido e bem definido. Para esse efeito, a primeira fase consistiu na escolha de três locais representativos e sua georreferenciação com ajuda de um GPS (global positioning system), de acordo com a Tabela 6 do subcapítulo 5.1.3.

A medição dos quadrados foi realizada com uma fita métrica de 5 metros, de modo a estabelecer rigorosamente os limites do quadrado. A delimitação foi feita com o auxílio de um fio amarrado em estacas de madeira ou em troncos de árvores, como se pode observar pela Figura 9. Estes quadrados possuíam 4 metros de lado, totalizando uma área de 16 m². Depois de as áreas estarem bem definidas e identificadas procedeu-se ao corte e recolha das espécies vegetais que se encontravam dentro dessas zonas. Com o auxílio de uma tesoura,

cortou-se a vegetação junto à base do caule e recolheu-se também o material que se encontrava no solo da floresta, como ramos, pinhas, caruma (agulhas de pinheiro-bravo) e casca de eucalipto. A figura seguinte mostra a medição do quadrado 1 (imagem superior) e a delimitação do quadrado, bem como a constituição de fardos de urze e tojo após corte (imagem inferior).



Figura 9 – Quadrado de amostragem 1 antes (imagem da esquerda) e após corte do mato (imagem da direita).

A última fase correspondeu à identificação da espécie das plantas recolhidas e a sua pesagem. Após a identificação, formaram-se fardos, consoante a espécie, envolvidos por um fio para facilitar a sua pesagem em base tal e qual (btq) através de uma balança electrónica suspensa Kern MH5K5 (com sensibilidade até 5 g) e posterior determinação da densidade. Os mesmos fardos foram dispostos no solo da floresta, na proximidade das pilhas, de forma a avaliar a secagem natural do material. Além disto, mediram-se os diâmetros junto à base dos caules de pinheiro-bravo, do terceiro quadrado de amostragem, com uma craveira de resolução 1 milímetro.

A lista de material que foi necessária para as actividades de campo é a seguinte:

- Fita métrica de 5 metros.
- Caderno de registos e caneta ou lápis.
- Máquina fotográfica digital.
- Luvas e óculos de segurança.
- Fio e sacos de plástico.
- Tesoura de poda.
- Balança electrónica suspensa com sensibilidade até 5 g.
- Craveira de resolução 1 mm.

- Enxada e ancinho.
- Cortador (roçador) de mato.

5.1.3 Identificação e selecção das espécies arbustivas

Como foi referido no subcapítulo anterior, as espécies seleccionadas na área de estudo foram as mais representativas (abundantes) e as que simultaneamente se poderiam prever como potencial matéria-prima para processamento e posterior aproveitamento energético. A Tabela 6 resume as datas em que foram feitos os quadrados de amostragem, as coordenadas UTM das parcelas e o povoamento florestal em que estavam inseridos. As coordenadas UTM dos quadrados de amostragem são indicadas com uma precisão de 100 m. Próximo do local das amostras 2 e 3 foram montadas as pilhas de biomassa e realizada a secagem dos fardos de biomassa.

Tabela 6: Caracterização espacial e temporal dos quadrados de amostragem de Vilamar.

Quadrado	Data	Coordenadas UTM	Povoamento
1	01-11-2008	29T 528700 m E, 4472800 m N	pinheiro-bravo
2	01-11-2008	29T 529200 m E, 4473000 m N	pinheiro-bravo
3	08-11-2008		pinheiro-bravo + eucaliptos de médio porte

Na amostra do primeiro quadrado, inserido numa zona de pinhal, as espécies mais abundantes e de considerável dimensão eram a urze (*Calluna* e *Erica*) e o tojo (*Ulex europaeus*). Enquanto no segundo quadrado de amostragem, localizado também numa zona de pinhal, as espécies dominantes eram as silvas (*Rubus*), acácias e estevas (*Cistus*). Por último, no terceiro quadrado de amostragem, numa área de coberto vegetal dominado por pinheiro-bravo e com presença de alguns eucaliptos, foram recolhidos espécimes de silva, esteva, pinheiro-bravo (*Pinus pinaster*) de pequeno porte, casca de eucalipto, tojo e ramos (caules de pinheiro-bravo caídos no solo). Estes componentes foram envolvidos por um fio e dispostos no solo da floresta em fardos, avaliando assim, o seu processo de secagem na floresta durante a execução do plano de trabalho.

Outras componentes menos abundantes e de reduzida dimensão que se encontravam nos três quadrados de amostragem foram identificadas, não tendo sido avaliado o processo de secagem natural, como os fetos, caruma e pinhas. Esta biomassa apenas foi incluída no estudo e determinação da densidade arbustiva presente nos quadrados de amostragem. Relativamente ao terceiro quadrado, não foram incluídos cinco pinheiros de maior porte com uma idade entre 9 a 11 anos. A idade foi determinada através da contagem do número de

anéis no caule principal dos pinheiros (cada espaçamento entre 2 anéis consecutivos é cerca de 1 ano de idade, aproximadamente).

Com o intuito de avaliar o envelhecimento da biomassa por efeito da lixiviação pela água da chuva e da degradação biológica foram seleccionados, para análise em laboratório, espécimes representativos recolhidos nas diferentes pilhas de biomassa após períodos crescentes de tempo. Portanto, os arbustos analisados em laboratório foram plantas inteiras de urze, tojo, esteva, silva, acácia, pinheiro e ainda o material em decomposição presente no solo da floresta que foi incluído nas pilhas III e IV (caruma e ramos de pinheiro).

Não fizeram parte das análises laboratoriais deste estudo os fetos e a casca de eucalipto, visto que, eram poucos abundantes na área de estudo. Além disso, os fetos eram de reduzida dimensão e a casca de eucalipto encontrava-se morta (degradada biologicamente), tendo sido lixiviada antes da recolha. Os ramos de pinheiro que foram recolhidos do solo também se apresentavam degradados e velhos.

O tojo, a urze, o pinheiro e a acácia, recolhidos nas três parcelas de amostragem, foram cortados e divididos em partes verdes (ramos até 4 mm com folhas) e partes castanhas (caules e ramos com mais de 4 mm). As silvas e estevas foram as únicas espécies que só apresentavam partes verdes desenvolvidas.

De modo a avaliar o poder calorífico de outras espécies arbustivas que não estavam presentes em Vilamar, mas que também são comuns na floresta portuguesa, recolheram-se cinco espécies de mato no dia 22 de Abril de 2009 na localidade de Talhadas, concelho de Sever do Vouga. As coordenadas UTM do local de amostragem são 29T 558593 m E, 4503897 m N. As espécies seleccionadas foram *Pterospartum tridentatum*, *Erica australis*, *Cytisus striatus*, *Ulex micranthus* e *Erica arborea*.

5.1.4 Montagem e caracterização das pilhas de biomassa

Com o intuito de avaliar o efeito da lixiviação pela água da chuva sobre a biomassa e da decomposição biológica foram montadas quatro pilhas de biomassa com componentes e características de corte diferentes. Como foi dito anteriormente, as análises laboratoriais foram aplicadas às amostras de plantas inteiras e de biomassa destrozada retiradas destas pilhas, em três datas de amostragem diferentes. Assim, foi possível estudar a evolução de determinados parâmetros (humidade, cinzas, poder calorífico e nutrientes), sendo a primeira amostragem coincidente com o corte das plantas e montagem das pilhas (Tabela 7), a segunda (09-01-2009) com a fase intermédia do estudo e a terceira (16-04-2009) com o final do estudo.

As pilhas foram designadas de acordo com a constituição e tipo de corte, como mostra a Tabela 7.

Tabela 7: Montagem e caracterização das pilhas de biomassa.

Designação	Data	Parcela	Evento	Componentes	Tipo de corte
Pilha I	01-11-2008	parcela 1	Corte e montagem da pilha de tojo inteiro	Tojo, Urze	Corte com disco (espécimes inteiros sem raízes)
Pilha II	08-11-2008		Corte e montagem da pilha de tojo destroçado		Corte com destroçamento (biomassa destrocada)
Pilha III	01-11-2008	parcela 2	Corte e montagem da pilha de silva inteira	Silva, Esteva, Acácia, Caruma, Pinheiro, ramos	Corte com disco (espécimes inteiros sem raízes)
Pilha IV	08-11-2008		Corte e montagem da pilha de silva destrocada		Corte com destroçamento (biomassa destrocada)

As pilhas I e II foram constituídas com biomassa proveniente da parcela 1, cujas espécies predominantes eram o tojo e a urze. Ambas as pilhas diferem apenas no tipo de tratamento no corte. As pilhas III e IV foram constituídas com a biomassa recolhida na parcela 2 sujeita aos mesmos dois tipos de corte.

Na área de estudo, as quatro pilhas foram construídas e dispostas no solo do pinhal, estando sob influência das condições climáticas e da acção de vermes, microrganismos e de insectos que degradaram a biomassa das pilhas. Logo, as pilhas sofreram o processo natural de biodegradação e de lixiviação por acção da água da chuva.

Inicialmente, a pilha I (tojo e urze inteiros) tinha uma altura de 90 cm (centímetros) e um comprimento de 265 cm e a pilha II (tojo e urze destrocados) detinha dimensões semelhantes à pilha I, com 92 cm de altura e 275 cm de comprimento. A pilha III (silvas, esteva, acacia inteiros) foi construída com uma altura de 95 cm e 260 cm de comprimento, enquanto que, a pilha IV (silvas, esteva, acacia destrocados) era a mais pequena e compacta em comparação com as restantes pilhas. Esta pilha tinha 60 cm de altura e 220 cm de comprimento, apresentando uma densidade de 75,6 Kg/m³. A densidade da pilha II e III é de 40,4 (a pilha I tem densidade semelhante à da pilha II, não tendo sido determinada) e 29,5 Kg/m³, respectivamente. Conclui-se que, a pilha IV é a que apresentou maior densidade, este facto

relaciona-se com a reduzida dimensão da biomassa (esteva, silva e acácia) que constituiu esta pilha, tendo sido misturada com solo durante o corte com o roçador de mato. A Figura 10 permite visualizar a montagem das 4 pilhas de biomassa na floresta de Vilamar.



Figura 10 – Pilhas de biomassa I, II, III e IV.

O pré-tratamento por secagem, lixiviação e decomposição, em condições naturais, alteraram as características da biomassa e do seu poder calorífico, cujos efeitos foram analisados e estudados em laboratório.

5.1.5 Caracterização da precipitação e temperatura ambiente na área de estudo

A monitorização da precipitação e da temperatura é essencial para o estudo dos efeitos da secagem, da lixiviação e da compostagem que causaram o envelhecimento da biomassa nas pilhas. Estas variáveis ambientais são as mais importantes para avaliar a influência do clima nos processos de tratamento da biomassa.

A precipitação é um factor climático que influencia a secagem dos fardos de biomassa que se encontravam no solo da floresta, na medida em que aumenta a humidade deste material. Outra acção da precipitação é provocar o tratamento por lixiviação, uma vez que, a água da chuva actua como agente lixiviante responsável pelo arrastamento dos constituintes da biomassa, como os elementos solúveis.

O processo de lixiviação natural, que ocorreu nas pilhas de biomassa expostas à precipitação e temperatura ambiente no local de estudo, produziu um lixiviado resultante da água da chuva que atravessou a pilha, arrastando elementos mais solúveis como os cloretos, potássio, magnésio, entre outros.

A compostagem também é influenciada pela precipitação, porque a actividade de bactérias e fungos requer um ambiente húmido, por outro lado, um aumento drástico da humidade da biomassa poderá culminar na saturação hídrica do material e consequente diminuição do acesso de oxigénio atmosférico ao interior da pilha, prejudicando a actividade biológica.

Ao longo do trabalho, os dados da monitorização da pluviosidade foram obtidos através de duas fontes distintas:

- Pluviómetro manual na proximidade da área de estudo, em Vilamar.

Com o intuito de medir a pluviosidade que realmente atingiu a área de estudo, colocou-se um pluviómetro manual a cerca de 1 Km do local de estudo, num terreno sem arbustos na proximidade do equipamento, ou seja, a descoberto. O pluviómetro possui 12 cm de diâmetro (D) com uma correspondente área superficial de 113 cm² e um reservatório de plástico com uma capacidade volumétrica de 2 L. A recolha da água da chuva foi realizada neste reservatório, sendo o volume acumulado medido semanalmente.

A altura da precipitação P_n [mm H₂O] foi determinada como a relação entre o volume V [mL] de água recolhida e a área do pluviómetro de diâmetro D [cm] e é dada pela seguinte equação:

$$P_n = \frac{V \times 10}{\pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2} \quad \text{Equação 1}$$

- Estação meteorológica automática da Estrada de Vagos.

A estação da Estrada de Vagos localiza-se na freguesia de Santa Catarina, concelho de Vagos, distrito de Aveiro. Esta estação e o pluviómetro instalado em Vilamar estão inseridos na bacia hidrográfica do Vouga/Ribeiras Costeiras, estando a estação automática distanciada, aproximadamente, 6 Km em relação ao local de estudo. Os dados de precipitação diária registados nesta estação foram recolhidos a partir da base de dados disponível no website do Instituto Nacional da Água (INAG), através do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos (SNIRH). O código de identificação da estação é 11F/02UG, com coordenadas UTM 530257 m E e 4479249 m N e altitude de 45 metros (INAG, 2009).

No website do INAG verificou-se a existência de outras duas estações meteorológicas automáticas, a de Praia de Mira e a de Cantanhede. Contudo, a estação automática de Cantanhede não apresenta dados disponíveis para o período de monitorização requerido. A estação da Praia de Mira é relativamente distante do local de estudo e apresenta características diferentes, isto é, as suas variáveis ambientais encontram-se fortemente

influenciadas pela proximidade do mar. Assim, os dados meteorológicos da estação automática da Estrada de Vagos foram comparados com os dados do pluviómetro de Vilamar, de modo a inferir sobre o grau de semelhança da precipitação dos dois locais.

Relativamente à temperatura, os dados foram recolhidos a partir da estação meteorológica da Praia de Mira (código 11E/01C), sediada no concelho de Mira, distrito de Coimbra. Esta estação localiza-se na Bacia Hidrográfica do Vouga/Ribeiras Costeiras, com as coordenadas UTM 517600 m E e 4478365 m N de longitude (INAG, 2009). Apesar de distanciar do local de estudo em cerca de 12 Km, era a única que possuía dados relativos à temperatura do ar média diária.

A temperatura ambiente é uma variável que condiciona o processo de secagem e de decomposição da matéria orgânica nas pilhas de biomassa e, como consequência, interfere na qualidade da biomassa enquanto biocombustível sólido. A temperatura do ar também tem influencia no processo de secagem, pois quanto maior for a temperatura ambiente, maior será a perda de água por evaporação. Portanto, a monitorização desta variável também é importante para a compreensão e avaliação dos tratamentos que a biomassa ficou sujeita na floresta.

Em suma, o cruzamento de dados das diferentes estações meteorológicas é necessário, por forma a obter um resultado fiável e completo durante o período de amostragem nas pilhas de biomassa que se encontravam no solo da floresta em Vilamar.

5.1.6 Determinação da evolução do processo de secagem da biomassa na floresta

A utilização da biomassa como biocombustível necessita de vários tipos de pré-tratamento, como foi referido no Capítulo 4. A humidade da biomassa é uma variável que limita a combustão, tendo em conta que o poder calorífico diminui com o aumento da presença de água nas espécies arbustivas. Portanto, a secagem é uma fase essencial do pré-tratamento para diminuir o conteúdo em água na biomassa, antes de ser valorizada energeticamente.

O processo de secagem avaliado neste trabalho consistiu em preparar fardos de diferentes espécies arbustivas amarradas por um fio para facilitar a pesagem e evitar a perda ou dispersão de material. Posteriormente, estes fardos foram dispostos no solo da floresta do local de estudo, em condições naturais e em contacto com o ambiente atmosférico, como se pode verificar na Figura 11. Deste modo, a biomassa ficou sujeita não só à secagem mas também ao processo de envelhecimento já descrito.



Figura 11 – Fardos para secagem da biomassa na floresta.

As espécies vegetais seleccionadas eram representativas dos respectivos quadrados de amostragem, sendo do primeiro quadrado escolhido o tojo e a urze, do segundo quadrado foram a silva, esteva e acácia e por fim, do terceiro quadrado seleccionou-se a casca de eucalipto, o tojo, a silva e esteva, o pinheiro (espécimes inteiros) e ramos de pinheiro que se encontravam caídos no solo. Todos estes exemplares foram cortados com uma tesoura de poda, de forma a reduzir as suas dimensões, para formarem fardos até 60 cm de comprimento.

A análise do comportamento da biomassa florestal durante o processo de secagem natural consistiu na determinação da variação da massa da biomassa a secar na floresta em função do tempo, ou seja, durante o plano de trabalho de campo. Para avaliar a variação de massa, isto é, a perda ou ganho de humidade do material vegetal ao longo do trabalho de campo, procedeu-se à pesagem do material com uma balança electrónica suspensa Kern MH5K5 (com sensibilidade até 5 g). As pesagens foram realizadas em períodos diferentes, consoante as saídas de campo para recolha de amostras de biomassa e lixiviado.

A variação de massa Δm [% btq] dos diferentes fardos de biomassa é definida como a razão entre a variação de massa do material entre duas pesagens consecutivas m_{i-1} e m_i [g bsar] e a massa inicial m_0 [g btq], correspondente ao dia do corte, multiplicada pelo factor 100 de forma a ter o resultado em percentagem. A biomassa foi seca por acção do ar atmosférico, pelo que se usou o índice base seca ao ar (bsar) para indicar a massa determinada em cada pesagem. A expressão analítica que corresponde ao conceito descrito anteriormente está representada na Equação 2.

$$\Delta m_i = \Delta m_{i-1} - \left(\frac{m_{i-1} - m_i}{m_0} \right) \times 100, \quad i = 1, 2, 3 \dots \quad \text{Equação 2}$$

Os resultados obtidos foram representados graficamente, comparando a evolução da secagem da biomassa na floresta com a precipitação e temperatura diária, durante o espaço de tempo em que decorreu o trabalho de campo.

5.1.7 Determinação da densidade de biomassa nos quadrados de amostragem

A determinação da densidade de biomassa presente nos três quadrados de amostragem permitiu avaliar a quantidade mássica de diferentes espécies vegetais por área amostrada. O conhecimento deste parâmetro é fundamental para avaliar a disponibilidade de biomassa florestal residual na floresta e assim, possibilitar julgar sobre a viabilidade da construção de centrais termoeléctricas a operar com este tipo de matéria-prima dentro do raio de colecta da unidade industrial.

Após a determinação do poder calorífico da biomassa florestal, é possível exprimir a quantidade de energia disponível por área amostrada (em MJ/m²), isto é, o potencial energético que poderá ser aproveitado.

O procedimento utilizado para determinar a densidade envolveu também a secagem, ou seja, após a recolha da biomassa em cada quadrado de amostragem, pesou-se as amostras na base tal e qual e de seguida, efectuaram-se várias pesagens do material ao longo do tempo na base seca ao ar. Os cálculos da densidade das diferentes espécies de biomassa foram obtidos a partir dos dados das pesagens realizadas no estudo da secagem.

A densidade ρ_A [g btq/m²] é estabelecida como a relação entre a massa de amostra M_{btq} [g btq] presente num determinado terreno de área conhecida A [m²], como mostra a Equação 3. Para converter os resultados que são obtidos numa base em que a humidade não interfira, torna-se necessário determinar a percentagem de humidade H_T [% btq] presente em cada amostra, de forma a obter-se a densidade ρ'_A [g bs/m²] na base seca (Equação 4). A determinação do teor de humidade total das amostras de biomassa foi com base no procedimento descrito no subcapítulo 5.2.4.

$$\rho_A = \frac{M_{btq}}{A} \quad \text{Equação 3}$$

$$\rho'_A = \rho_A \times \left(1 - \frac{H_T}{100}\right) \quad \text{Equação 4}$$

Cada espécie de planta, presente nas parcelas em estudo, apresenta teores de humidade que diferem entre si, daí a necessidade de cálculo da humidade, possibilitando a comparação entre as diferentes amostras de biomassa. Em suma, o conhecimento da densidade de cada

espécie fornece também a informação relativamente às plantas representativas na área em estudo, isto é, o tipo de mato que se desenvolve predominantemente na floresta.

5.2 Metodologia laboratorial

Neste ponto da metodologia laboratorial são descritos os procedimentos experimentais executados no laboratório, o qual inclui um conjunto resumido de protocolos e métodos experimentais executados na caracterização da biomassa florestal e na identificação e preservação das amostras de biomassa.

Os métodos basearam-se nas normas europeias CEN/TS para a biomassa, mas como os procedimentos standardizados tiveram que ser adaptados às características da biomassa em estudo, este subcapítulo irá apresentar sucintamente os protocolos experimentais seguidos, bem com as fórmulas de cálculo dos diferentes parâmetros. A determinação do poder calorífico teve como base o manual que acompanhava a bomba calorimétrica CAL2K-ECO.

A determinação de alguns parâmetros físicos e químicos permite a caracterização da biomassa florestal no que se refere à determinação do teor de humidade total, cinzas e matéria volátil, do poder calorífico e por fim, a concentração de elementos totais e solúveis (Cl, Na, K, Ca e Mg). Estas análises realizaram-se para as três amostragens de biomassa das pilhas, com a excepção do teor em matéria volátil em que apenas se aplicou à 1ª amostragem.

5.2.1 Codificação das amostras de biomassa

Neste trabalho experimental a codificação foi imprescindível para facilitar a identificação das amostras de biomassa no material laboratorial, no registo de resultados das análises e nas caixas de alumínio onde foram preservadas as amostras (todas as amostras de biomassa foram analisadas após corte).

A codificação foi baseada na seguinte ordem: tipo de amostra, espécie ou mistura, fracção da planta, data de amostragem e pilha de origem. A Tabela 8 clarifica a nomenclatura utilizada e o seu significado.

Tabela 8: Nomenclatura da codificação das amostras de biomassa.

Caracterização	Nomenclatura	Descrição
Tipo de amostra	B	Amostra de biomassa
Espécie/Mistura	A	Acácia
	C	Caruma
	D	Pilha destrozada
	E	Esteva
	P	Pinheiro
	S	Silva
	T	Tojo
	U	Urze
	W	Ramos de pinheiro
Fracção da planta	C	Fracção castanha
	V	Fracção verde
Amostragem	1	1ª amostragem
	2	2ª amostragem
	3	3ª amostragem
Pilha	i	Amostra proveniente da pilha I de tojo inteiro
	ii	Amostra proveniente da pilha II de tojo destrozado
	iii	Amostra proveniente da pilha III de silva inteira
	iv	Amostra proveniente da pilha IV de silva destrozada

O código utilizado nas amostras de biomassa foi do género, por exemplo, BAC1-iii, isto é, amostra de biomassa (B), da fracção castanha (C) da espécie acácia (A), da primeira amostragem (1) proveniente da pilha III de silva inteira. Outros tipos de amostras, além de biomassa, correspondem a cinza de biomassa (Cz) e lixiviado (L).

As outras cinco espécies, que foram analisadas juntamente com as amostras da terceira amostragem, foram identificadas com o nome científico da espécie, em forma abreviada, e seguida da respectiva fracção castanha ou verde. Designadamente, P.tri., corresponde à amostra de biomassa da espécie *Pterospartum tridentatum* e analogamente, *Erica australis* (E.aust.), *Erica arborea* (E.arb.), *Ulex micranthus* (U.m.) e *Cytisus striatus* (C.stri.).

5.2.2 Determinação do peso seco ao ar no laboratório

Após o transporte das amostras de biomassa da floresta para o laboratório, a primeira etapa consistiu na determinação da humidade das amostras. Como foi referido anteriormente, a

humidade é um parâmetro que permite comparar os resultados experimentais numa base em que o conteúdo de água de cada espécie não interfira nem prejudique a comparação de resultados, isto é, a base seca (bs).

Inicialmente, separou-se em partes verdes (diâmetros até 4 mm, incluindo folhas e flores) e castanhas (diâmetros de dimensão superior ou igual a 4 mm) das plantas inteiras de comprimento até 60 mm (milímetros), de acordo com a norma CEN/TS 14780 (ECS, 2005a) descrita no Anexo C.1. De seguida, introduziu-se as fracções de biomassa em caixas de cartão destapadas, devidamente identificadas com o código da amostra, sendo pesadas periodicamente em intervalos de 1 semana. A Figura 12 mostra a secagem de algumas espécies (amostras de silva, fracção castanha do pinheiro e biomassa destrozada), segundo o procedimento descrito anteriormente.



Figura 12 – Secagem da biomassa no laboratório.

A separação das plantas inteiras em fracção verde e castanha deve-se à diferença em termos de constituição química e características físicas. A fracção castanha corresponde aos tecidos mais velhos e a fracção verde corresponde aos tecidos vegetais mais novos e em crescimento (folhas, ramos finos e flores).

A secagem ao ar realizou-se no laboratório em condições de sombra, ou seja, sem incidência directa da luz solar sobre as caixas de cartão com as respectivas fracções verdes e castanhas das diferentes espécies vegetais, de acordo com a norma CEN/TS 14774-3 (ECS, 2004a) apresentada no Anexo C.2.

As pesagens na balança, com precisão de 0,01 g, tiveram uma periodicidade semanal e a perda de água das diversas amostras de biomassa foram determinadas com base na expressão analítica seguinte.

$$H_{ar} = \left(\frac{m_0 - m_1}{m_0} \right) \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde,

H_{ar} – humidade perdida na secagem ao ar [% btq]

m_0 – massa de amostra de biomassa após corte [g btq]

m_1 – massa de amostra de biomassa seca ao ar [g bsar]

5.2.3 Preparação e preservação das amostras de biomassa

A preparação das amostras de biomassa consistiu na redução de tamanho e homogeneização das fracções verdes e castanhas das plantas para dimensões iguais ou inferiores a 2 mm, através de um moinho de martelos com crivo de 2 mm. Por fim, preservaram-se as amostras em caixas de alumínio com tampa em cartão para facilmente identificar as amostras que foram trituradas, secas ao ar e separadas em partes verdes e castanhas, com o respectivo código. Com o intuito de evitar o aparecimento de fungos (devido à humidade ainda presente na biomassa triturada) nas amostras moídas, deixou-se as caixas descobertas durante uma semana, sendo revolidas várias vezes durante esse período.

As caixas contendo as amostras foram guardadas no laboratório, num espaço seco e à temperatura ambiente. A redução de tamanho e homogeneização das amostras é uma etapa importante no trabalho experimental, visto que, permite a realização das análises posteriores e a garantia da homogeneidade das amostras que incluem partes distintas da planta (ramos, flores, folhas, espinhos, agulhas, etc).

Esta etapa do trabalho foi executada com base no procedimento da norma CEN/TS 14780 (ECS, 2005a) descrita no Anexo C.1.

5.2.4 Determinação do peso seco a 105 °C e da humidade total

A determinação do peso seco a 105 °C na estufa permitiu a remoção da totalidade da água que ainda estava presente nas amostras, após passarem pelo pré-tratamento referido nos subcapítulos 5.2.2 e 5.2.3, ou seja, secas ao ar, trituradas e homogeneizadas. A secagem ao ar no laboratório não permitiu a remoção da totalidade da humidade de cada amostra, pelo que foi necessária a sua secagem na estufa para possibilitar o cálculo da humidade total do material e consequentemente, a conversão dos resultados, relativos aos parâmetros que foram objecto de estudo, na base seca, podendo ser comparados entre si.

A secagem na estufa foi realizada em períodos de 60 minutos até a massa de amostra permanecer com variação inferior ou igual a 0,2%, de acordo com a norma CEN/TS 14774-3 (ECS, 2004a) descrita no Anexo C.2. Geralmente, ao fim de 3 horas a secagem a 105 °C estava concluída.

A quantidade de amostra de biomassa utilizada foi de aproximadamente 3 g para permitir as análises posteriores de teor em cinza, da determinação do poder calorífico e da composição química da biomassa.

A humidade perdida na secagem a 105 °C H_{105} [% bsar] na estufa é estabelecida como a razão entre a massa de água perdida da biomassa e a massa de amostra antes de ser introduzida na estufa (Equação 6).

$$H_{105} = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_t} \right) \times 100 \quad \text{Equação 6}$$

Onde,

H_{105} – Humidade perdida na secagem a 105 °C [% bsar]

m_t – massa da caixa de petri [g]

m_2 – massa da caixa de petri + amostra antes da estufa [g bsar]

m_3 – massa da caixa de petri + amostra depois da estufa [g bs]

Após a determinação da percentagem de humidade perdida na secagem ao ar (Equação 5) e na estufa (Equação 6), a soma destas duas variáveis corresponde á humidade total H_T [% btq] das amostras de biomassa definida na Equação 7. O factor $(1 - H_{ar}/100)$ é utilizado na Equação 7 para converter a base seca ao ar da variável H_{105} para a base tal e qual.

$$H_T = H_{ar} + H_{105} \times \left(1 - \frac{H_{ar}}{100} \right) \quad \text{Equação 7}$$

5.2.5 Determinação do teor em cinza

A gestão de cinzas é uma temática de bastante interesse para a actividade industrial que se depara com este problema, daí a importância do estudo da composição e da quantidade que é produzida nos sistemas de combustão, de modo a encontrar uma solução mais vantajosa do ponto de vista económico e ambiental. O teor de cinza varia de espécie para espécie, havendo também distinção entre as duas fracções da planta.

As cinzas correspondem ao material inerte e inorgânico que não é consumido (permanece constante) durante a compostagem, ou seja, não é assimilável pelos microrganismos e restantes seres vivos. Após o corte das plantas, a água da chuva é também responsável pelo arrastamento de alguns destes constituintes, constituindo o lixiviado. Neste trabalho foi avaliada a produção de cinza para cada espécie vegetal, após combustão completa, subdividida em parte verde e castanha, com base no procedimento da norma CEN/TS 14775 (ECS, 2004b) descrito no Anexo C.3. O conhecimento do teor em cinza presente nas amostras de biomassa permite também a conversão de resultados, como os valores de poder calorífico, numa base onde não interfira a humidade nem as cinzas, isto é, a base seca sem cinza (bssc).

O teor em cinzas das amostras de biomassa é determinado na combustão completa na mufla à temperatura de $(550 \pm 10) ^\circ\text{C}$, com a presença de oxigénio do ar em excesso relativamente à necessidade estequiométrica. Caso a combustão for incompleta, as cinzas apresentam material orgânico associado (carbono fixo).

Após a determinação da humidade total das amostras de biomassa, utilizou-se cerca de 1 g dessa amostra seca para a determinação do teor em cinza na mufla. Assim, o primeiro passo consistiu na calcinação dos cadinhos de porcelana a $(550 \pm 10) ^\circ\text{C}$, durante pelo menos 60 minutos, para remover qualquer presença de material orgânico.

Posteriormente, as amostras foram incineradas na mufla, de forma gradual e uniforme, para permitir a volatilização destas antes da sua ignição, ou seja, garantir a combustão completa. Logo, as amostras foram aquecidas uniformemente na mufla até aos $250 ^\circ\text{C}$ durante 50 minutos e mantidas a esta temperatura num período de 60 minutos. De seguida, aumentou-se novamente a temperatura uniformemente até atingir os $(550 \pm 10) ^\circ\text{C}$ durante 60 minutos, permanecendo a esta temperatura durante 2 horas.

A remoção dos cadinhos com as cinzas da mufla e o seu transporte foram executados com cuidado e especial atenção, para não haver perda de cinzas devido a incidentes que poderiam ter acontecido, como por exemplo as correntes de ar, colisões, circulação de pessoas, etc.

O teor de cinzas A_d [% bs] nas amostras de biomassa é definido como a razão entre a massa de cinza e a massa de amostra seca introduzida na mufla para incinerar completamente (Equação 8).

$$A_d = \left(\frac{m_5 - m_c}{m_4 - m_c} \times \right) 100 \quad \text{Equação 8}$$

Onde,

A_d – teor em cinza [% bs]

m_c – massa do cadinho [g]

m_4 – massa do cadinho + amostra seca antes da mufla [g bs]

m_5 – massa do cadinho + cinza depois da mufla [g bs]

5.2.6 Determinação do teor em matéria volátil e carbono fixo

Os voláteis correspondem a uma parte da matéria orgânica presente na biomassa que foi gaseificada, permitindo conhecer uma estimativa, pouco precisa, da quantidade de matéria orgânica que pode sofrer decomposição (assimilável pelos microrganismos e vermes) e produzir energia através da conversão termoquímica por combustão ou gaseificação. O conhecimento deste parâmetro permite inferir sobre a qualidade do combustível e a sua influência no comportamento da decomposição térmica nos sistemas de valorização energética.

O teor em sólidos voláteis é influenciado pelo tratamento por lixiviação com água da chuva, para além do tratamento biológico. A água da chuva solubiliza alguns constituintes orgânicos presentes na biomassa, sabendo que, este tipo de material é constituído por moléculas como a celulose, hemicelulose e lenhina. Estes compostos são degradados biologicamente, sendo a lenhina o composto mais difícil de se decompor.

Neste trabalho foi avaliado a quantidade de sólidos voláteis para cada espécie vegetal da 1ª amostragem apenas, subdividida em parte verde e castanha, com base no procedimento da norma CEN/TS 15148 (ECS, 2005d) apresentado no Anexo C.4. O conhecimento do teor em matéria volátil presente nas amostras de biomassa permitiu a análise imediata da biomassa da 1ª amostragem e o cálculo do teor em carbono fixo, após a determinação do teor de humidade total e cinza.

O teor em matéria volátil foi determinado numa mufla a operar à temperatura de (900 ± 10) °C, numa atmosfera pobre em oxigénio. O processo que ocorreu é designado por gaseificação, onde a amostra sofreu uma combustão incompleta, produzindo um resíduo carbonoso, constituído por cinza e carbono fixo. Portanto, a matéria volátil determinada não corresponde exactamente à quantidade total de matéria orgânica presente na biomassa, tendo em conta que, uma parte dessa matéria não gaseificou (constituindo o carbono fixo).

Após a determinação da humidade total das amostras de biomassa, utilizou-se cerca de 1 g dessa amostra seca para a determinação do teor em matéria volátil através da mufla. Assim,

o primeiro passo consistiu verificar se a mufla se encontrava calibrada, para isso, verificou-se a temperatura da mufla em intervalos de tempo regulares com auxílio do termopar não embainhado. Após a verificação, concluiu-se que não havia necessidade de calibrar a mufla.

A etapa seguinte consistiu na calcinação dos cadinhos e respectivas tampas na mufla à temperatura de (900 ± 10) °C para remover qualquer contaminante orgânico. De seguida, os cadinhos foram arrefecidos até à temperatura ambiente e pesados. A próxima etapa baseou-se na gaseificação da amostra na mufla, à mesma temperatura de calcinação, durante 7 minutos.

O cadinho contendo a amostra foi introduzido na mufla a operar à temperatura de (900 ± 10) °C. Este estava devidamente tapado com a tampa, ajudando a criar condições em que a quantidade de agente oxidante fosse menor que a necessidade estequiométrica, isto é, garantindo a combustão incompleta da biomassa.

As operações de transporte e colocação/remoção dos cadinhos com tampa da mufla foram efectuadas com o devido cuidado, de forma a evitar perda de amostra, de resíduo ou danificação do material por impactos, correntes de ar, etc.

O teor em matéria volátil V_d [% bs] é calculado a partir da razão entre a massa de biomassa que se perdeu por gaseificação e a massa de amostra introduzida na mufla em base seca. A massa de amostra que foi gaseificada é determinada através da diferença entre a massa de resíduo, após gaseificação, e a massa de amostra. A equação seguinte permite calcular o teor de voláteis da amostra de biomassa gaseificada.

$$V_d = \left(\frac{m_6 - m_7}{m_6 - m_p} \right) \times 100 \quad \text{Equação 9}$$

Onde:

V_d – teor em matéria volátil [% bs]

m_p – massa do cadinho + tampa [g]

m_6 – massa do cadinho + tampa + amostra antes da mufla [g bs]

m_7 – massa do cadinho + tampa + resíduo depois da mufla [g bs]

A determinação do teor em carbono fixo C_d [% bs] é feita por diferença entre 100% bs e a soma dos teores, em % bs, de cinza (A_d) e matéria volátil (V_d). Esta relação está traduzida matematicamente na Equação 10.

$$C_d = 100 - (A_d + V_d) \quad \text{Equação 10}$$

5.2.7 Determinação do poder calorífico

Como foi discutido e apresentado nos subcapítulos 4.4.2 e 4.4.4, o poder calorífico é um parâmetro físico que possui uma extrema importância no dimensionamento e eficiência do processo de combustão e/ou gaseificação da biomassa florestal em centrais, que valorizam energeticamente este biocombustível para produção de energia eléctrica e/ou térmica. Este parâmetro varia de espécie para espécie, ou seja, cada espécie vegetal possui um poder calorífico característico que depende de diversos factores, como a humidade da espécie, do teor de cinzas, de matéria orgânica (celulose, lenhina, terpenos, hemicelulose, etc) e de outros elementos químicos. Assim, efectuaram-se ensaios de combustão numa bomba calorimétrica, de forma a avaliar o poder calorífico das amostras de biomassa ao longo do trabalho de investigação e comparar os resultados obtidos com outras variáveis que influenciam o referido parâmetro.

De modo a compreender a tecnologia e procedimento envolvidos neste trabalho, os subcapítulos seguintes descrevem resumidamente os princípios de preparação e operação dos ensaios de determinação do PCS na bomba do calorímetro CAL2K-ECO, o procedimento experimental executado durante o trabalho, a explicação dos resultados obtidos nos outputs que são visualizados no visor LCD do calorímetro e no computador e, por fim, as expressões de cálculo que foram utilizadas na determinação do PCI nas diferentes bases.

Esta etapa do trabalho experimental corresponde ao objectivo principal que foi enunciado nos objectivos fundamentais a atingir nesta dissertação, isto é, determinar o poder calorífico das diferentes amostras de biomassa ao longo do tempo de amostragem e estudar os efeitos dos vários tratamentos durante o envelhecimento na floresta e das características inerentes à própria biomassa que influenciaram este parâmetro físico. A criação de um procedimento experimental para a determinação do PCS neste tipo de equipamento, mais sofisticado e actual, também foi outra etapa importante neste trabalho de investigação.

5.2.7.1 Princípios de funcionamento da bomba calorimétrica

Os calorímetros dividem-se em dois tipos: sistemas com ou sem fluido. Os sistemas tradicionais utilizam um fluido (por exemplo, a água) para medir a variação de temperatura, à pressão constante e num sistema isolado (adiabático). Assim, a variação de temperatura medida no calorímetro e o calor libertado estão relacionados proporcionalmente com o poder calorífico. Neste trabalho, o calorímetro não opera num sistema com fluido, mas sim numa bomba calorimétrica, revestida interiormente em alumínio e corpo em aço inoxidável, onde ocorre a combustão completa da amostra de biomassa (combustível) numa atmosfera em oxigénio puro a alta pressão, garantindo as condições de excesso deste comburente. A

amostra é queimada por aplicação de uma voltagem considerável (entre 25 a 30 volts) e os sensores localizados na bomba irão medir a respectiva diferença de temperatura no interior da bomba que é proporcional ao PCS.

O calorímetro CAL2K-ECO utilizado no trabalho experimental está representado na Figura 13. Como se pode observar, o calorímetro possui um mostrador LCD onde é possível visualizar os comandos inseridos através do teclado (visível na imagem do lado direito) ligado ao calorímetro. Além disso, o calorímetro possui no lado de trás (não visível na figura) um painel por onde se fazem as ligações ao computador, teclado, electricidade e cabo de terra. É possível observar na imagem do lado esquerdo, com a tampa do calorímetro aberta, uma forma cilíndrica que é onde se introduz a bomba e aonde se faz a transmissão da informação fornecida pelos sensores da bomba com o calorímetro. Na mesma imagem, encontra-se o posto de abastecimento de oxigénio responsável pela carga da bomba com oxigénio puro comprimido a uma determinada pressão.



Figura 13 – Calorímetro CAL2K-ECO e posto de abastecimento de oxigénio CAL2K-3.

O posto de abastecimento de oxigénio CAL2K-3 possui 2 manómetros, o do lado direito mede a pressão na garrafa de oxigénio comprimido e o do lado esquerdo mede a pressão no interior da bomba. Contudo, a bomba é peça mais importante, pois é nesta que ocorre a reacção entre o biocombustível e o gás (oxigénio puro), ou seja, a combustão completa da biomassa. A Figura 14 seguinte exhibe a bomba e todo o equipamento de apoio e suporte, bem como a Figura 15 que exemplifica a montagem do cadinho com a amostra em contacto com o fio de algodão, enrolado no fio de arame que liga os dois eléctrodos da tampa da bomba.



Figura 14 – Bomba CAL2K-4 e suporte para a tampa da bomba, com respectivos acessórios.

A primeira imagem do lado esquerdo da Figura 14 mostra a bomba com a respectiva tampa enroscada e a cápsula de depressurização da bomba localizada no canto inferior direito da imagem. Ao fundo da imagem é possível observar a pinça utilizada para a envolvência do fio de algodão no fio metálico que une os dois eléctrodos e para permitir que o mesmo fio esteja em contacto com a amostra, como esquematizado na Figura 15. Na imagem do meio observa-se a escova de arame utilizada na limpeza dos cadinhos e do interior da bomba após cada ensaio calorimétrico, de forma a remover os resíduos de carvão, e um conjunto de fios de algodão. Também se visualiza na mesma imagem a pega metálica para a bomba, que tem como função a introdução e remoção da bomba do interior do calorímetro e seu transporte. Por último, a imagem do lado direito representa a preparação da bomba.

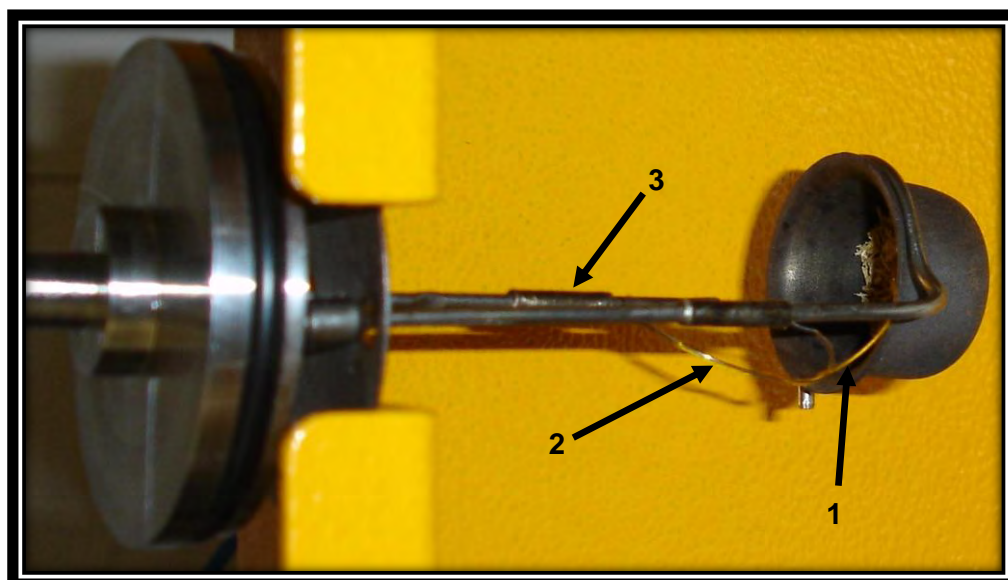


Figura 15 – Pormenor da montagem da tampa da bomba, com os respectivos eléctrodos, e do cadinho contendo a amostra de biomassa triturada e seca (Legenda: 1 – fio de algodão; 2 – arame; 3 – eléctrodo central).

Pela observação da figura anterior, distingue-se o fio de algodão (1) preso numa ponta do arame (2) e enrolado neste, estando a outra extremidade do fio em contacto com a amostra de biomassa que se encontra no interior do cadinho, com o intuito de garantir a queima do material após a aplicação de uma voltagem de 25 a 30 volts. O fio de algodão é 100% puro de algodão. Na tampa da bomba, montada com o cadinho e amostra, também é visível o anel de borracha *o-ring* na parte superior e dois eléctrodos, um central (3) e outro lateral.

A bomba utilizada no trabalho experimental possui uma capacidade para 220 mL de oxigénio puro, permitindo a combustão completa de 0,5 g de carvão com um PCS de cerca 30 MJ/Kg. Segundo o fabricante (CAL2k-ECO – Digital Data Systems, 2008), após a queima de 0,5 g de ácido benzóico, regista-se um aumento de temperatura na bomba em cerca de 9 °C, tendo sido comprovado que é possível queimar até 0,8 g de ácido benzóico (de PCS de 26,454 MJ/Kg), sem afectar a precisão. A calibração foi realizada com pallets de, aproximadamente, 0,5 g de ácido benzóico.

O microprocessador responsável pelo armazenamento de toda a informação relevante (resultados do PCS e da calibração, a identificação da bomba e dos ensaios, etc) dos ensaios calorimétricos está localizado na base da bomba. O acesso à memória da bomba calorimétrica é conseguido através do software do CAL2K-ECO instalado no computador que se encontra ligado ao calorímetro. Esta bomba possui também os sensores de temperatura que estão localizados em oito locais dispostos de forma cilíndrica no interior da parede da bomba.

Como foi referido inicialmente, a bomba calorimétrica assenta no método seco, ou seja, na ausência de um líquido (água), ao contrário dos calorímetros convencionais. Na bomba calorimétrica utilizada neste trabalho, a água e o recipiente são substituídos por um revestimento interior em alumínio, que é um excelente condutor. Os sensores de temperatura estão igualmente espaçados em torno do corpo da bomba, entre o revestimento interno de alumínio e corpo em aço inoxidável capaz de suportar altas pressões. Este princípio de funcionamento elimina todos os problemas relacionados com a água e o rápido equilíbrio da temperatura que ocorre em calorímetros tradicionais. Assim, com este tipo de tecnologia, a bomba torna-se muito mais eficiente e rápida na leitura da temperatura. De acordo com as especificações técnicas (DDS, 2008), o ambiente exterior à bomba pode afectar 5 vezes menos a medição da temperatura e, consequentemente, a determinação do poder calorífico, comparativamente com o método convencional.

Portanto, a bomba é a componente mais importante de todo o sistema, pois é a que contém o sistema electrónico e os 8 sensores responsáveis pela medição da temperatura. Por outras

palavras mais simples, “o calorímetro inteiro (correspondente ao convencional) é colocado no interior da bomba e por sua vez, a bomba é encaixada dentro do calorímetro CAL2K-ECO para supervisão” (DDS, 2008) e contacto com o computador, onde é possível controlar a evolução dos ensaios de determinação do PCS através dos outputs.

Relativamente à temperatura, a bomba pode operar entre 10 a 50 °C, mas é aconselhável que a temperatura inicial seja superior em 12 °C relativamente à temperatura ambiente. A combustão da amostra de biomassa na bomba calorimétrica é um fenómeno que ocorre no interior desta em ambiente isotérmico (sem variação da temperatura com o exterior, de modo a não haver perturbações na precisão da determinação do poder calorífico), isto é, o aumento de temperatura medido na bomba à massa, pressão e volume constante é proporcional ao calor libertado na queima da amostra (correspondente ao poder calorífico superior da amostra, como foi explicado no subcapítulo 4.4.4). Os resultados do PCS obtidos para os diferentes ensaios calorimétricos são corrigidos segundo a calibragem com o ácido benzóico.

A partir das temperaturas medidas nos oito sensores calibrados, o sistema determina uma única temperatura que corresponde à média das temperaturas registadas nos referidos sensores. A resolução da temperatura que é visualizada nos dados fornecidos em Excel é de 0,00001 °C. Porém, a sensibilidade real com que é medida a temperatura é de 0,000006 °C. Segundo o fabricante, o intervalo de medição da temperatura é de 0 a 65 °C, no entanto, a diferença de temperatura medida na bomba, causada pela queima da amostra, deve estar entre 4 a 12 °C, estando obviamente dentro da gama de medição dos sensores.

A calibração é executada a partir de pellets de ácido benzóico que são fornecidas pelo fabricante. Estas pellets são secas (massa seca) e não conseguem absorver humidade da atmosfera para humidades relativas inferiores a 90%, apresentando um PCS de cerca 26,454 MJ/Kg bs. Assim, o aumento da temperatura corrigida é estabelecida a partir de observações de temperatura antes, durante e após a reacção de combustão.

Os sensores de temperatura são lineares na leitura, mas têm uma baixa precisão absoluta e um pequeno erro. Combinando os oito sensores pode causar um pequeno desvio à linearidade, então para corrigir esta situação é determinado um factor não-linear que fica armazenado na memória da bomba (cada bomba tem um diferente). Este factor é calculado a partir da realização de duas calibrações com ácido benzóico no menor espaço de tempo, apresentando valores entre 0 a 0,0625. Contudo, o factor é considerado igual a zero quando a diferença de temperatura inicial de combustão (“firing temperature”) entre as duas calibrações é inferior a 4 °C. Por isso, a bomba nunca é arrefecida entre as duas calibrações.

O sistema calcula automaticamente o factor e guarda na memória da bomba, caso o valor seja inferior a 0,0625.

O factor não-linear que foi abordado no parágrafo anterior é designado por factor não-linear de calibração, que é característico para aquela bomba. Contudo, a maioria das bombas não necessita deste factor, caso os resultados obtidos sejam aceitáveis com desvio-padrão de 0,1%. Por isso, se forem verificadas determinadas condições como a preparação da amostra e consistência permitem obter uma maior precisão e repetibilidade, a bomba opera a uma grande amplitude (diferença entre a temperatura máxima e mínima) de temperatura (superior a 8 °C) e registarem-se temperaturas de combustão inicial mais elevadas comparativamente com as da calibração, então o sistema determina para cada ensaio calorimétrico um factor não-linear, chamado de factor não-linear de compensação.

O factor não-linear de calibração (e de compensação) é definido como a razão entre a menor diferença de aumento de temperatura medida nos sensores, aquando da bomba em operação, pela diferença de temperatura inicial de combustão em relação à calibração. Um exemplo de cálculo é o seguinte (DDS, 2008):

- A bomba foi primeiro calibrada a 20 °C e opera neste momento a 27 °C (uma diferença superior a 4 °C). Estas temperaturas correspondem à “firing temperature”.
- O menor aumento de temperatura registado durante a operação da bomba é de 0,05 °C. Normalmente, as diferenças são determinadas em intervalos de 6 segundos.
- Cálculo do factor: $UL = 0,05 / (27 - 20) = 0,00714$ (que é inferior a 0,0625).

O PCS é determinado a partir do aumento de temperatura corrigido com base na calibração, como foi explicado anteriormente, mas também se encontra contabilizado na correcção do PCS, o calor libertado na combustão do fio de algodão e arame, e de reacções colaterais (por exemplo, da formação de ácidos como o nítrico ou clorídrico, dependendo da composição química do biocombustível sólido). O PCS corrigido é expresso na seguinte equação, onde o CORR2 é a constante para o algodão, arame e ácido nítrico, que não depende da massa de amostra.

$$PCS_{corr2} = \frac{\text{energia libertada na combustão} - CORR2}{\text{massa da amostra}} \quad \text{Equação 11}$$

Os resultados do PCS corrigido e da evolução da temperatura na bomba, antes, durante e após a combustão da amostra, são acessíveis a partir do computador, estando a informação armazenada em ficheiro Excel para cada ensaio calorimétrico.

Infelizmente, o fabricante não forneceu informação relativa à determinação do valor de calibração, ou seja, a equação do fabricante que relacionada a diferença de temperatura medida com a corrigida pela combustão com o ácido benzóico.

Tem-se dito anteriormente que o poder calorífico determinado corresponde ao superior, porque ocorre a condensação do vapor de água libertado na reacção de combustão da amostra de biomassa. Apesar da massa da amostra ser seca previamente na estufa a 105 °C, de acordo com o procedimento descrito no Anexo C.2, alguma humidade atmosférica pode ser absorvida pela amostra durante o seu manuseamento. Além disso, há a formação de água líquida também a partir do hidrogénio presente na amostra. Este assunto será mais desenvolvido no subcapítulo 5.2.7.4.



Figura 16 – Montagem laboratorial de todo o equipamento envolvido na determinação do poder calorífico superior da biomassa.

Por observação da Figura 16, identifica-se a balança com sensibilidade 1 mg, onde foram pesadas as amostras de biomassa juntamente com o cadinho, o calorímetro com o teclado, a bomba e respectivos acessórios. Do lado direito do calorímetro encontra-se o computador através do qual se controlava os ensaios calorimétricos. É possível identificar, na mesma figura, a garrafa de oxigénio comprimido com respectivo redutor e tubo de nylon que fazia a ligação com o posto de abastecimento CAL2K-3. O cabo azul que se observa junto à parede corresponde ao cabo de terra que estava ligado na parte traseira do calorímetro.

5.2.7.2 Procedimento experimental dos ensaios calorimétricos

O procedimento experimental seguido nos ensaios calorimétricos foi com base nas orientações do manual do fabricante CAL2k-ECO – Digital Data Systems. O procedimento foi

sempre aperfeiçoado ao longo do trabalho, consoante eram realizados os testes na bomba calorimétrica. O procedimento encontra-se descrito no Anexo C.5.

Antes da realização dos ensaios calorimétricos, houve a necessidade de fazer a vistoria das condições de todo o equipamento e ligações envolvidas, e relembrar das respectivas precauções que devem ser tomadas. Relativamente às ligações, verificou-se sempre se estas estavam a funcionar correctamente, nomeadamente da ligação do tubo de nylon da garrafa de oxigénio comprimido ao posto de abastecimento, da ligação do cabo de terra do calorímetro, da ligação do calorímetro ao computador, da ligação do teclado ao calorímetro e por fim, da ligação da balança, calorímetro e computador à tomada de electricidade.

As precauções que foram tomadas em conta relacionam-se com o manuseamento do calorímetro CAL2k-ECO, do posto de abastecimento de oxigénio CAL2K-3 e da bomba calorimétrica CAL2K-4, bem como as precauções gerais a ter em conta com o restante equipamento e a garantia das condições de segurança no laboratório. O manuseamento do calorímetro deve ser cuidadoso e com devida segurança, visto que, neste equipamento desenvolvem-se tensões eléctricas bastantes perigosas, que podem causar choques eléctricos. Outras precauções, que foram tidas em conta, relacionavam-se com o posto de abastecimento de oxigénio, onde efectuou-se a verificação das condições do tubo de pressão que ligava a garrafa de oxigénio ao posto. Especificamente, eliminou-se qualquer obstrução ou curvamento acentuado do tubo e averiguou-se as condições de conservação do designado tubo de nylon e de horizontalidade do posto sobre a mesa.

Em relação à bomba calorimétrica, houve constantemente o cuidado de evitar o contacto com substâncias líquidas e de verificar as condições de conservação dos anéis de borracha “o-ring”. Além disso, apurou-se sempre a existência de fugas na tampa da bomba e se a tampa enroscava facilmente na bomba. Durante a determinação do poder calorífico houve sempre o cuidado de não haver contacto físico com o calorímetro que continha a bomba.

As amostras de biomassa utilizadas nos ensaios foram provenientes da estufa a 105 °C, de dimensão inferior a 2 mm, como foi referido anteriormente no subcapítulo 5.2.4. Não houve necessidade de usar cápsulas gelatinosas ou de formar pellets, pois o material queimou totalmente sem qualquer problema.

A primeira fase do procedimento consistiu na calcinação dos cadinhos na mufla à temperatura de 800 °C durante 10 minutos, deixando-os de seguida arrefecer completamente à temperatura ambiente. Após o arrefecimento, limpou-se os cadinhos com a escova de arame e com uma toalha de papel, tendo sempre o cuidado de não deixar qualquer fibra no cadinho. De seguida, preparou-se uma solução de carbonato de sódio de concentração 100 g/L, isto é,

pesou-se 100 g de carbonato de sódio e transferiu-se para um balão volumétrico de 1 L, adicionando água bidestilada até perfazer a marca do balão.

A outra fase do procedimento constou na preparação da bomba calorimétrica, em que desenroscou-se e seguidamente retirou-se a tampa da bomba. Posteriormente, retirou-se o anel de borracha inferior do eléctrodo central, de acordo com as especificações técnicas do fabricante, e colocou-se a tampa, com os dois respectivos eléctrodos, no suporte para o efeito. Por conseguinte, uniu-se o eléctrodo central ao lateral através de um fio de arame bem apertado como se pode observar pela Figura 15.

A próxima fase foi a calibração da bomba, começando com a pesagem de cerca 0,5 g de ácido benzóico (na forma de pellet) num cadinho, através de uma balança com sensibilidade de 1 mg. De seguida, transferiu-se o cadinho com amostra para o suporte da tampa da bomba, junto aos eléctrodos, e prendeu-se com um nó o fio de algodão ao arame, enrolou-se à volta deste até entrar em contacto com a pellet de ácido, com o auxílio de uma pinça, como se encontra esquematizado na Figura 15. Por fim, colocou-se a montagem do eléctrodo com cadinho para dentro da bomba, limpando o anel de borracha e a tampa antes de enroscá-la na bomba. Enroscou-se com suavidade, não apertando em demasia, para não dificultar a sua abertura após o ensaio de combustão.

A tarefa que se seguiu foi o carregamento da bomba no posto de abastecimento de oxigénio, para isso colocou-se a bomba debaixo do posto de abastecimento e abaixou-se a alavanca para fazer o carregamento com oxigénio puro. A bomba foi carregada com oxigénio a partir da garrafa de oxigénio comprimido, tendo a pressão sido aumentada gradualmente até 30 bar, através do regulador de pressão da garrafa, com duração aproximada de 60 segundos. O controlo do enchimento foi através da leitura da pressão no manómetro da bomba que se localiza no posto de abastecimento. Após o enchimento concluído, levantou-se a alavanca do posto e retirou-se a bomba, deixando estabilizar durante 1 a 2 minutos, antes de inseri-lo no calorímetro. Durante este intervalo ligou-se o calorímetro e o computador, abrindo o software do calorímetro no modo “temperature curve” para controlar o ensaio calorimétrico. Os outputs do programa do calorímetro serão apresentados e explicados em pormenor no subcapítulo seguinte.

O ensaio calorimétrico iniciou-se com a ligação do calorímetro, a abertura da respectiva tampa e a verificação da correcta execução do software do equipamento. Antes da introdução da bomba no calorímetro, inseriu-se alguns comandos através do teclado ligado ao calorímetro, nomeadamente o número de identificação da bomba e do calorímetro, a data (mês e ano) e hora (hora e minutos), a identificação das unidades do PCS (em MJ/Kg), a

voltagem (que foi de 26 volts, estando dentro da gama de 25 a 30 volts, de modo a não reduzir a vida útil do arame), o número de identificação da amostra e a massa da amostra (em gramas). Neste caso da calibração, introduziu-se mais os comandos relativos ao poder calorífico do ácido benzóico (26,454 MJ/Kg bs) e ao número de identificação da calibração (apareceu no visor do calorímetro a letra “c”, significando que a calibração está em curso). Os comandos foram visualizados no LCD do calorímetro e encontram-se relatados no Anexo C.5. Estes valores, inseridos através dos comandos, foram armazenados na memória da bomba, estando depois acessíveis através do computador em ficheiro Excel.

Posteriormente, colocou-se a bomba no calorímetro com o auxílio da pega metálica própria para o efeito e fechou-se a tampa. Depois controlou-se a evolução do processo através do computador, verificando se inicialmente a temperatura da bomba se encontrava entre os limites mínimo e máximo indicados no gráfico “temperature curve”, caso contrário, deve ser retirada de imediato e arrefecida durante mais tempo à temperatura ambiente. Se estiver dentro dos limites, o processo continua e observam-se as fases “initial” (antes da combustão) e “main” (depois da combustão) do ensaio, com duração total de 20 minutos. Tendo concluído o ensaio, o calorímetro mostrou a mensagem “calibration done” e então, abriu-se a tampa e retirou-se a bomba com a pega metálica, deixando-a arrefecer à temperatura ambiente durante 20 a 30 minutos. A tampa do calorímetro foi deixada aberta para arrefecer também o calorímetro à temperatura ambiente.

Durante o ensaio calorimétrico foram revistos os parâmetros introduzidos anteriormente, verificando se estavam a operar correctamente, através de comandos de teste que estão apresentados no Anexo C.5.

Depois de arrefecida a bomba, realizou-se a despressurização com a cápsula “defiller cap” e desenroscou-se a tampa. De seguida, retirou-se o cadinho e limpou-se com a escova de arame. A bomba foi limpa interiormente com a toalha de papel e com a escova, caso aparecesse-se manchas de sujidade ou resíduo que não era fácil de retirar, então utilizava-se cerca de 10 mL da solução de carbonato de sódio para lavagem da bomba. Seguidamente, inspeccionou-se o estado de conservação dos anéis de borracha “o-ring’s” e o fio metálico que ligava os eléctrodos e caso estivessem danificados, eram removidos e substituídos. A tampa foi cuidadosamente limpa com uma toalha de papel, tendo o cuidado de não deixar fibras.

As mesmas etapas de procedimento que foram referidas anteriormente aplicam-se também às amostras de biomassa, com as seguintes diferenças:

- Pesagem de cerca 0,4 g de biomassa.

- Enchimento da bomba à pressão de 20 bar. O fabricante recomenda 15 bar para amostras de biomassa trituradas, mas como ocorre alguma perda de pressão durante a retirada da bomba do posto de abastecimento, então utilizou-se a pressão de 20 bar.
- Os comandos relativos à calibração (identificação e valor do poder calorífico) não se introduzem no calorímetro.
- Na finalização do ensaio aparece o valor do PCS, em MJ/Kg bs, podendo ser retirada de seguida a bomba do calorímetro.

Neste trabalho experimental não se conseguiu determinar o factor não-linear para a calibração, porque a diferença de temperatura entre as duas calibrações era inferior a 4 °C. Quando a diferença é menor que 4 °C ou o valor determinado é inferior a 0,0625, o sistema determina o valor nulo para o factor. O sistema calculou o factor não-linear a partir do exemplo de cálculo referido no subcapítulo anterior. A determinação do factor foi executada logo após a primeira calibração, realizando o mesmo procedimento para outra amostra de ácido benzóico e introduzindo o comando “CA=2” (significa segunda calibração), sem arrefecimento da bomba entre as duas calibrações.

Apesar de não ter sido possível calcular o factor não-linear de calibração, o sistema determinou o factor não-linear de compensação de forma automática, estando os resultados disponíveis nas folhas de cálculo Excel.

Durante os ensaios surgiram algumas vezes a mensagem “no firing wire” no LCD do calorímetro, por razões relacionadas com o desprendimento ou danificação do arame que une os eléctrodos no interior da bomba ou falta de limpeza da base do calorímetro com os seus respectivos parafusos. Nestes casos, substituiu-se o arame ou efectuou-se a limpeza da base com uma toalha de papel, de forma cuidada. Houve a necessidade de corrigir uma fuga (que foi identificada através de gotas de água com sabão, adicionadas com a ajuda de uma pipeta de Pasteur, na extremidade superior do eléctrodo central, verificando o borbulhamento e formação de espuma) que ocorreu na guia do eléctrodo central na tampa da bomba, tendo sido corrigida com uma broca manual de 2 mm. Além disso, ocorreu o bloqueio do eléctrodo central que teve de ser desmontado e polido na extremidade superior com uma lixa fina.

Ao fim de 15 ensaios calorimétricos realizou-se uma nova calibração e a substituição dos anéis de borracha “o-ring’s” localizados no eléctrodo central e na tampa da bomba. Após conclusão do trabalho de determinação do PCS, de várias amostras de biomassa, na bomba calorimétrica, desligou-se a balança e calorímetro, deixando a tampa deste último fechada. A garrafa de oxigénio foi fechada e removeu-se a pressão de oxigénio residual no tubo de

nylon. Por conseguinte, repousou-se a bomba fechada com respectiva tampa no posto de abastecimento, com a alavanca virada para cima, e retirou-se os ficheiros de dados do computador de todos os ensaios e calibrações realizadas.

5.2.7.3 Outputs

A evolução da temperatura no interior da bomba calorimétrica, medida pelos sensores, é visível através dos outputs do programa do calorímetro CAL2K-ECO instalado no computador. Portanto, os ensaios calorimétricos são acompanhados através da observação de gráficos de temperatura e, posteriormente, os dados armazenados na memória da bomba também são guardados e acessíveis pelo computador. Nos referidos outputs é possível ter conhecimento da evolução de determinados parâmetros operacionais, como a temperatura ambiente (em °C), a temperatura no interior da bomba (em °C), a diferença de temperatura a cada 6 segundos (em °C), o espaço de tempo (em minutos) e o poder calorífico medido no final do ensaio (em MJ/Kg). Os outputs com os respectivos gráficos e variáveis operacionais estão representados nas Figuras 17 e 19.

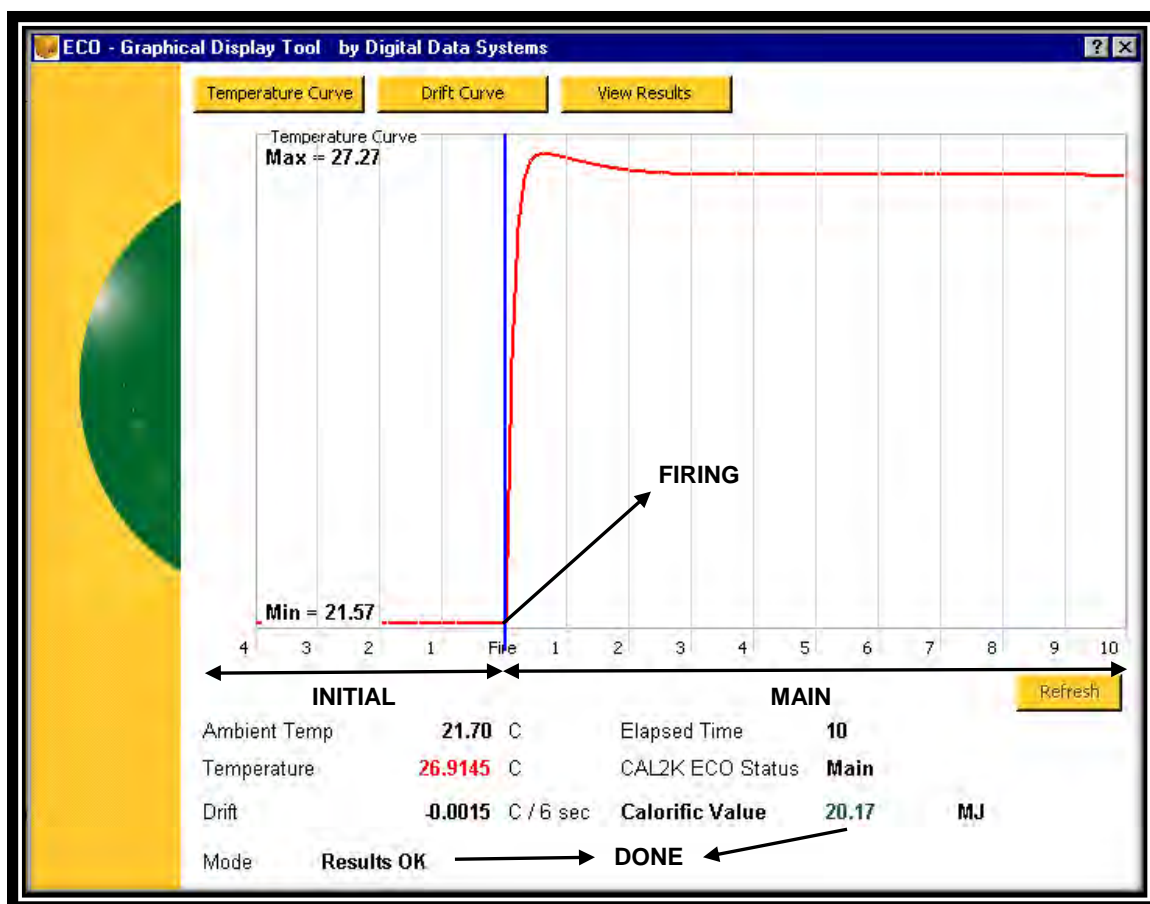


Figura 17 – Output da evolução da temperatura medida durante um ensaio na bomba calorimétrica.

Suponhamos que se pretendia determinar o factor não-linear de compensação para este ensaio, será que seria possível calculá-lo apenas com os dados apresentados num output semelhante ao da Figura 17 e sabendo também, *a priori*, a “firing temperature” de calibração? A resposta a esta pergunta seria positiva, visto que, temos a informação da diferença de temperatura a cada 6 segundos (“drift”) e da “firing temperature” (“Min” = 21,57 °C) por controlo destes parâmetros através do output “temperature curve”.

A observação do gráfico da figura anterior evidencia três fases operacionais distintas: “initial”, “firing” e “main”. A fase “initial” corresponde à estabilização da temperatura, de modo que não haja diferenças entre a temperatura da bomba e do ambiente (exterior). Esta fase tem a duração de 10 minutos e caracteriza-se por ser antes do momento da combustão. Depois de concluída a referida fase, ocorre a combustão ou ignição da amostra de biomassa que se encontra dentro da bomba. Nesta fase é aplicada a voltagem de 26 volts ao fio metálico (arame que une os dois eléctrodos) e que entra em contacto com a amostra seca através do fio de algodão, permitindo assim, a queima da amostra. Esta fase é instantânea, sendo designada por “firing”.

A fase que se inicia a seguir à combustão da amostra é a “main”, que apresenta uma duração de 10 minutos, onde é medida a evolução da temperatura no interior da bomba após queima da amostra. Como se pode verificar pela Figura 17, após a queima, a temperatura começa a diminuir muito lentamente.

Após a conclusão do ensaio na bomba calorimétrica, o resultado do PCS é apresentado no output (no ensaio do output em estudo, o valor do PCS é de 20,17 MJ/Kg bs) e também no visor LCD do calorímetro. Esta fase é designada por “done” e está devidamente identificada no output da Figura 17, estando os resultados obtidos armazenados na memória da bomba e acessíveis através do computador em folhas de cálculo Excel.

Outras fases não representadas no output relacionam-se com as denominadas “end”, “cool” e “prepare”. A etapa “end” estabelece-se quando se abre o calorímetro e se retira a bomba do seu interior com a pega metálica apropriada, por outro lado, a etapa “cool” corresponde ao arrefecimento da bomba e do calorímetro à temperatura ambiente, depois de aberto o calorímetro, despressurizada e aberta a bomba. A fase “prepare” assinala a preparação, o carregamento da bomba com oxigénio e a introdução da bomba no calorímetro. As fases caracterizadas até ao momento, do ciclo de determinação do PCS das amostras de biomassa, estão esquematizadas na Figura 18.

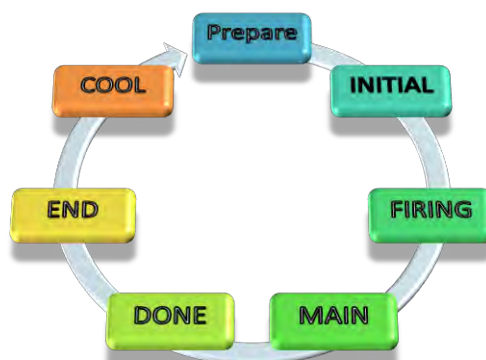


Figura 18 – Ciclo de determinação do PCS das amostras de biomassa.

De acordo com as orientações do fabricante (DDS, 2008), a diferença de temperatura causada pela combustão da biomassa deve estar entre 4 a 12 °C. Como se pode constatar pela Figura 17, a diferença de temperatura para aquele ensaio é de 5,7 °C (diferença entre a temperatura máxima (27,27 °C) e mínima (21,57 °C)), estando dentro da gama referida e também dentro do intervalo de medição dos sensores (0-65 °C).

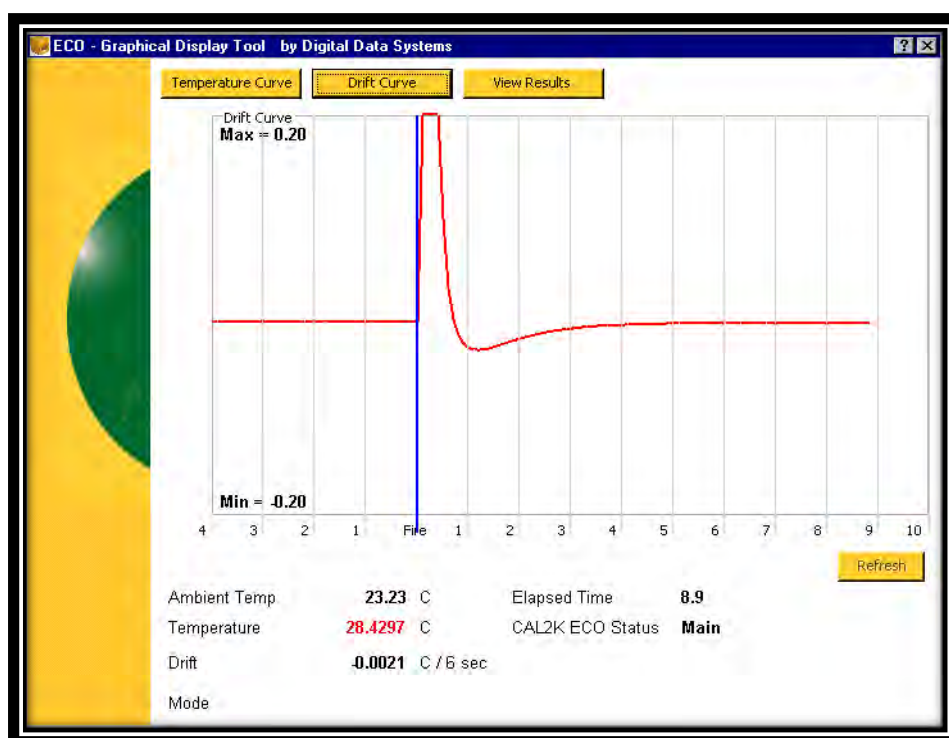


Figura 19 – Output da evolução da diferença de temperatura medida durante um ensaio na bomba calorimétrica.

A figura acima corresponde à selecção do modo gráfico “drift curve”, que também apresenta os mesmos parâmetros de monitorização que a do modo “temperature curve” do output

Esta fórmula, determinada a partir da correlação de dados de diferentes combustíveis sólidos provenientes da literatura, só pode ser aplicada nos intervalos dos parâmetros acima apresentados. O erro médio absoluto desta correlação é de 3,74%.

A referida fórmula de correlação será aplicada, neste trabalho, para a 1ª amostragem e os resultados obtidos serão comparados com os resultados experimentais obtidos nos ensaios calorimétricos para as mesmas amostras. Só é possível fazer este estudo para a 1ª amostragem, uma vez que, determinou-se o teor em matéria volátil apenas para as amostras desta amostragem. Com os dados do teor de humidade total, de cinza e matéria volátil, torna-se possível calcular o teor de carbono fixo por diferença (Equação 10) e assim, obtemos a análise imediata da 1ª amostragem que é necessária para a aplicação da Equação 12.

O PCI é calculado a partir do teor de humidade e de hidrogénio presente na amostra de biomassa, sendo responsáveis pela formação da água líquida nos ensaios de PCS. Assim, há a necessidade de subtrair ao PCS (em base seca) a contribuição do calor resultante da condensação da água. As fórmulas utilizadas na determinação do PCS na base seca (Equação 13), base seca sem cinza (Equação 14) e base tal e qual (Equação 15) são as seguintes:

$$PCI_{bs} = PCS - 2,4418 \times 9 \times \left(\frac{H_d}{100} \right) \quad \text{Equação 13}$$

Onde,

PCI_{bs} – poder calorífico inferior na base seca [MJ/Kg bs]

PCS – poder calorífico superior na base seca [MJ/Kg bs]

H_d – teor de hidrogénio da amostra [% bs]

$$PCI_{bssc} = \frac{PCI_{bs}}{\left(1 - \frac{A_d}{100} \right)} \quad \text{Equação 14}$$

Onde,

PCI_{bssc} – poder calorífico inferior na base seca sem cinza [MJ/Kg bssc]

PCI_{bs} – poder calorífico inferior na base seca [MJ/Kg bs]

A_d – teor de cinza da amostra [% bs]

$$PCI_{btq} = PCI_{bs} \times \left(1 - \frac{H_T}{100} \right) - 2,4418 \times \left(\frac{H_T}{100} \right) \quad \text{Equação 15}$$

Onde,

PCI_{btq} – poder calorífico inferior na base tal e qual [MJ/Kg btq]

PCI_{bs} – poder calorífico inferior na base seca [MJ/Kg bs]

H_T – teor de humidade total da amostra [% btq]

O valor de 2,4418 MJ/Kg corresponde ao calor latente de vaporização da água, à temperatura de referência de 25 °C, ou seja, a energia necessária para passar a água presente na biomassa ao estado de vapor (Regueira *et al.*, 2002). O hidrogénio no estado gasoso combina-se com o oxigénio livre, numa atmosfera em excesso deste comburente, formando o vapor de água. O teor de hidrogénio não foi determinado neste trabalho experimental, mas assumiu-se o valor de 6,2% bs para a biomassa florestal, tendo por base a norma CEN/TS 14918 (ECS, 2005b). O valor 9 que aparece na Equação 13 provém da razão entre a massa molar da água (18 Kg/Kmol) e a do hidrogénio (2 Kg/Kmol), de forma a corrigir o calor latente de vaporização que se refere á água.

5.2.8 Determinação da concentração de elementos maioritários da biomassa

Os nutrientes vegetais (elementos essenciais) são fundamentais para o crescimento e desenvolvimento das plantas. Estes elementos juntamente com a luz, água e CO₂, são fundamentais para o correcto desempenho das funções biossintéticas das células vegetais. Os elementos químicos presentes na constituição das plantas provêm da absorção de iões da solução do solo.

Além dos elementos C, H e O que são maioritários na biomassa, outros nutrientes são requeridos em quantidades consideráveis, designados de macronutrientes, correspondendo ao azoto (N), fósforo (P), K, Ca, Mg e enxofre (S). Por outro lado, o ferro (Fe), manganésio (Mn), cobre (Cu), zinco (Zn), boro (B), molibdénio (Mo) e Cl são chamados de micronutrientes, ou seja, requeridos em menores concentrações. O Ca, silício (Si) e cobalto (Co) são designados por elementos benéficos ao crescimento vegetal, porque não são essenciais na maioria das plantas (Bonato *et al.*, 1998).

Durante o processo de envelhecimento da biomassa na floresta, alguns constituintes químicos da biomassa foram solubilizados por acção da água da chuva. Assim, as amostras recolhidas nas pilhas foram analisadas em laboratório para determinação dos teores de elementos solúveis e totais presentes na biomassa, de modo a avaliar a evolução da concentração destes elementos ao longo do tempo. Os elementos químicos estudados foram o Cl e os metais, cálcio (Ca), magnésio (Mg), sódio (Na) e potássio (K). Estes elementos influenciam a qualidade do biocombustível, o processo de combustão e poderão causar

problemas técnicos no equipamento de uma central (corrosão, formação de escórias e cinzas, entupimentos, etc), bem como impactes negativos para o meio ambiente e saúde pública (emissão de gases tóxicos).

A concentração de um determinado elemento total corresponde à quantidade desse elemento químico presente na biomassa, enquanto que, a concentração solúvel relaciona-se com a quantidade desse nutriente que é susceptível de ser solubilizada em meio aquoso. Os procedimentos e métodos utilizados na determinação dos elementos totais e solúveis, que caracterizam quimicamente a biomassa, estão descritos nos subcapítulos seguintes.

5.2.8.1 Determinação da concentração dos elementos solúveis da biomassa

A determinação da concentração dos elementos solúveis (Cl, Na, K, Ca e Mg) da biomassa permite estimar a quantidade destes elementos que são susceptíveis de serem solubilizados durante o processo de lixiviação que as pilhas de biomassa sofreram na floresta. Por isso, o tratamento da biomassa por lixiviação possui a vantagem de reciclar estes elementos para o solo, reduzindo o impacto resultante da remoção do mato da floresta. Outra mais-valia inerente ao processo é a melhoria da qualidade da biomassa enquanto combustível sólido, na medida em que reduz os impactes ambientais associados à emissão de gases poluentes e aos problemas de manutenção e operação de uma central termoelétrica.

A extracção dos elementos solúveis de uma determinada massa de amostra de biomassa foi realizada através da adição de 50 mL de água bidestilada e posterior aquecimento na autoclave a (120 ± 5) °C durante 60 minutos. As amostras de biomassa que foram analisadas correspondiam às fracções verdes (onde os metais estão presentes em maior quantidade) e biomassa destrocada da 1ª, 2ª e 3ª amostragens, tendo em conta a quantidade significativa de amostras que se tinham de analisar. Estas amostras foram previamente secas ao ar no laboratório, de acordo com o procedimento descrito no Anexo C.2.

Após o arrefecimento, a solução que estava contida nos frascos de polycarbonato foi filtrada num sistema de vácuo, usando um filtro com poros de 0,45 µm, removendo resíduos de amostra que ficaram retidos nas paredes do frasco com várias porções de água bidestilada até perfazer os 100 mL no balão volumétrico.

Relativamente aos 100 mL de amostra, 50 mL (metade da massa de amostra) foram utilizados na determinação do teor de cloretos e os restantes 50 mL foram preservados e armazenados para posterior determinação do teor de metais por espectrofotometria. As amostras de 50 mL foram acidificadas com ácido nítrico e armazenadas, em frascos de plástico em PP (polipropileno) ou PE (polietileno), no frigorífico à temperatura de 8 °C. O

procedimento resumido anteriormente baseia-se na norma CEN/TS 15105 (ECS, 2005c), descrito no Anexo C.6. Os elementos solúveis foram determinados por diferentes métodos de detecção, como se pode constatar pela Tabela 9.

Tabela 9: Métodos de detecção utilizados na determinação de elementos maioritários presentes na biomassa.

Elemento químico	Método de detecção	Procedimento	Adaptado de
Cl	Eléctrodo selectivo de ião cloreto	Anexo C.8	PEC, s.d.
Ca, Mg, Na	Espectrofotometria de absorção atómica	Anexo C.9	APHA, AWWA e WEF, 1995
K	Espectrofotometria de emissão atómica		

No cálculo da concentração dos elementos solúveis (e totais) não se teve em conta a correcção com o branco, porque poderia aumentar o erro da determinação do teor destes elementos. Assim, os resultados dos brancos foram utilizados como controlo da qualidade analítica.

As massas de amostras utilizadas foram secas ao ar, pelo que, tornou-se necessário a conversão da massa para a base seca, de modo a obter a concentração em ppm bs, ou seja, mg/Kg bs. Esta conversão foi realizada com base no teor de humidade H [% bs] presente na amostra de biomassa (Equação 16), daí o factor de correcção $(H/100 + 1)$ exibido na Equação 17.

$$H = \left(\frac{m_2 - m_3}{m_3 - m_t} \right) \times 100 \quad \text{Equação 16}$$

As variáveis expressas na Equação 16 estão descritas no subcapítulo 5.2.4, tendo sido determinadas pelo procedimento descrito no Anexo C.2 relativo à determinação da humidade na estufa a 105 °C. Desta forma, o cálculo da concentração de um determinado elemento solúvel C_i presente na solução aquosa extraída, expressa em ppm bs (ou seja, mg/Kg bs), é exequível segundo a expressão esquematizada na Equação 17.

$$C_i = \frac{C \times V}{m} \times \left(\frac{H}{100} + 1 \right) \quad \text{Equação 17}$$

Onde,

C_i – concentração do elemento i solúvel na solução extraída em base seca [ppm bs]

C – concentração do elemento i na solução extraída [mg/L]

V – volume de solução extraída [mL]

m – massa de amostra de biomassa na base seca ao ar [g bsar]

H – teor de humidade da amostra na base seca [% bs]

As amostras foram preservadas em ácido nítrico (HNO_3) e armazenadas no frigorífico, a uma temperatura de 8 °C, para posterior leitura no espectrofotómetro. A quantidade de ácido adicionada foi de 1,5 mL por litro de amostra, apesar disto, ao fim de um mês de armazenamento, as amostras apresentaram a proliferação de fungos. A ocorrência deste fenómeno é admirável, pois o pH das amostras foi verificado e encontrava-se no intervalo de 2 a 3. Possivelmente, a quantidade de HNO_3 adicionada não foi suficiente.

A resolução deste problema consistiu em digerir as amostras com fungos, adicionando 3 mL de peróxido de hidrogénio e 8 mL de ácido nítrico, no banho-de-areia à temperatura de 100 °C durante 4 horas. De seguida, aumentou-se a temperatura para (120 ± 10) °C e deixou-se as amostras a digerir durante pelo menos 6 horas até a cor amarelada (característica do ácido nítrico) desaparecer. Por fim, transferiu-se as amostras digeridas para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo o volume com água bidestilada. Este procedimento é semelhante ao da determinação dos metais totais da biomassa que será apresentado no subcapítulo seguinte, omitindo a etapa de adição de ácido fluorídrico e bórico.

5.2.8.2 Determinação da concentração dos elementos totais da biomassa

A determinação da quantidade total dos metais presentes na biomassa possibilita a distinção dos elementos mais solúveis dos que são pouco solúveis, isto é, os metais que são facilmente solubilizados pela água da chuva. As amostras analisadas foram da 1ª e 3ª amostragem para as pilhas destroçadas e partes verdes e castanhas das plantas inteiras.

O procedimento desta etapa do trabalho experimental está descrito no Anexo C.7, de acordo com a norma CEN/TS 15290 (ECS, 2006). As amostras foram digeridas a quente em meio ácido, de modo a eliminar a matéria orgânica presente na biomassa, solubilizando os metais (Ca, Mg, Na e K) para posterior análise no espectrofotómetro.

As amostras de biomassa foram digeridas num copo de digestão, em teflon (resistente à acção dos ácidos, em especial do HF), adicionando peróxido de hidrogénio, ácido nítrico e ácido fluorídrico. De seguida, os copos tapados foram transferidos para uma placa de aquecimento com banho-de-areia à temperatura de (100 ± 10) °C durante 4 horas. A digestão foi realizada dentro da hotte, devido à emissão de vapores ácidos e tóxicos, e os recipientes de teflon foram agitados cuidadosamente de vez em quando.

Posteriormente, a temperatura foi aumentada para $(120 \pm 10) ^\circ\text{C}$, deixando a digestão ocorrer durante, pelo menos, 6 horas até a cor amarelada desaparecer. A seguir, arrefeceu-se as amostras à temperatura ambiente durante cerca de 45 minutos. Após a conclusão do arrefecimento, adicionou-se ácido bórico (H_3BO_3) às amostras para neutralizar o HF, aquecendo novamente no banho-de-areia à temperatura de $(120 \pm 10) ^\circ\text{C}$ durante 1 a 2 horas.

No final do aquecimento, as amostras digeridas foram arrefecidas à temperatura ambiente durante 45 minutos e transferidas para um balão volumétrico de 100 mL, perfazendo o volume com água bidestilada. As amostras de 100 mL foram conservadas e preservadas em frascos de plástico de PP ou PE e armazenadas no frigorífico a uma temperatura de $8 ^\circ\text{C}$. Os métodos de detecção utilizados na determinação da concentração de metais (Ca, Mg, Na e K) estão apresentados na Tabela 9. O Ca, Mg e Na foram determinados por espectrofotometria de absorção e o K por emissão, descrito no Anexo C.9. O potássio foi determinado por emissão devido ao facto do sinal de leitura de absorvância no espectrofotómetro ser mais estável na emissão do que na absorção.

Na determinação da concentração dos metais presentes na biomassa, o teor de humidade das amostras de biomassa não foi tido em conta, porque as massas foram previamente secas na estufa a $105 ^\circ\text{C}$, de acordo com o procedimento descrito no Anexo C.2. Por isso, a concentração foi expressa em ppm na base seca, segundo a Equação 18.

$$C_i = \frac{c \times V}{m} \quad \text{Equação 18}$$

Onde,

C_i – concentração do metal *i* total da biomassa [ppm bs]

C – concentração do metal *i* na solução de amostra digerida [mg/L]

V – volume de solução de amostra digerida [mL]

m – massa de amostra de biomassa na base seca [g bs]

De modo a facilitar a leitura e interpretação dos resultados obtidos relativos à concentração dos elementos solúveis e totais presentes na biomassa, as concentrações, em ppm bs, foram convertidos para percentagem mássica (em bs) através da Equação 19, isto é, o teor do elemento na biomassa. O factor 10^4 corresponde à redução das unidades de mg/Kg (ppm) em g/g multiplicado por 100.

$$X_i = \frac{C_i}{10^4}$$

Equação 19

Onde,

X_i – teor do elemento i solúvel ou total presente na biomassa [% bs]

C_i – concentração do elemento i solúvel ou total presente na biomassa [ppm bs]

6 Resultados e discussão

Neste Capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos do trabalho de campo e de laboratório por aplicação dos métodos referidos no Capítulo 5. A apresentação dos resultados foi seguida de análise e consequente discussão com base nos conhecimentos teóricos abordados nos Capítulos 2, 3 e 4.

6.1 Resultados do trabalho de campo

Os resultados obtidos em relação à componente de campo englobam a determinação da evolução da quantidade de água da chuva responsável pela lixiviação da biomassa durante o seu envelhecimento nas pilhas, a análise da variação da temperatura ambiente durante o período de estudo, a distribuição dos caules de pinheiro-bravo que foram cortados para constituir as pilhas de biomassa, a avaliação da evolução da secagem dos fardos de biomassa na floresta e a determinação da densidade de diferentes espécies de plantas presentes nos quadrados de amostragem. Posteriormente, estes resultados permitiram interpretar os parâmetros determinados e avaliados em análises laboratoriais.

6.1.1 Análise da precipitação e temperatura ambiente

De acordo com os fundamentos teóricos referidos nos subcapítulos 4.2 e 5.1.5, relacionados com a importância das variáveis climatológicas em análise, a precipitação pluviométrica e a temperatura ambiente influenciam consideravelmente o envelhecimento da biomassa após corte, ou seja, o processo de secagem, de lixiviação e de biodegradação. Salienta-se também, o facto de estas variáveis interferirem na humidade do material que se encontra nas pilhas, durante o período de amostragem que se realiza desde o dia 1 de Novembro de 2008 até ao dia 16 de Abril de 2009.

A precipitação que se abateu sobre as pilhas de biomassa florestal, durante o período de tempo enunciado anteriormente, foi avaliada com base nas fontes descritas em pormenor no subcapítulo 5.1.5. Os dados recolhidos destas fontes distintas possibilitaram fornecer informações relevantes em relação à quantidade de água de chuva que lixiviou a biomassa das pilhas. Assim, a identificação e posterior comparação dos diferentes momentos de precipitação, relacionando com as três amostragens de biomassa, possibilitaram retirar conclusões sobre os resultados que se obtiveram na caracterização das amostras de biomassa.

A avaliação da secagem dos fardos de diferentes espécies de mato, que estiveram dispostos no solo da floresta à mercê das condições climatológicas adversas, depende também da correlação da precipitação e temperatura com a capacidade absorvente hídrica da biomassa ao longo do seu envelhecimento na floresta.

Relativamente à precipitação, a monitorização desta variável foi realizada a partir do pluviómetro manual de Vilamar e da Estação Meteorológica da Estrada de Vagos. Os registos do pluviómetro de Vilamar foram realizados directamente pelos intervenientes no projecto de investigação, dando uma noção real da quantidade pluviométrica a que as pilhas de biomassa ficaram expostas na referida localidade. Como os dados de ambas as fontes apresentam alguns intervalos de tempo sem registo, sobrepõem-se estes dados, de modo a obter um maior grau de veracidade e precisão, bem como um registo completo durante o período de amostragem. Por conseguinte, utilizou-se o método gráfico para comparar os registos obtidos através destas fontes, observável na Figura 21.

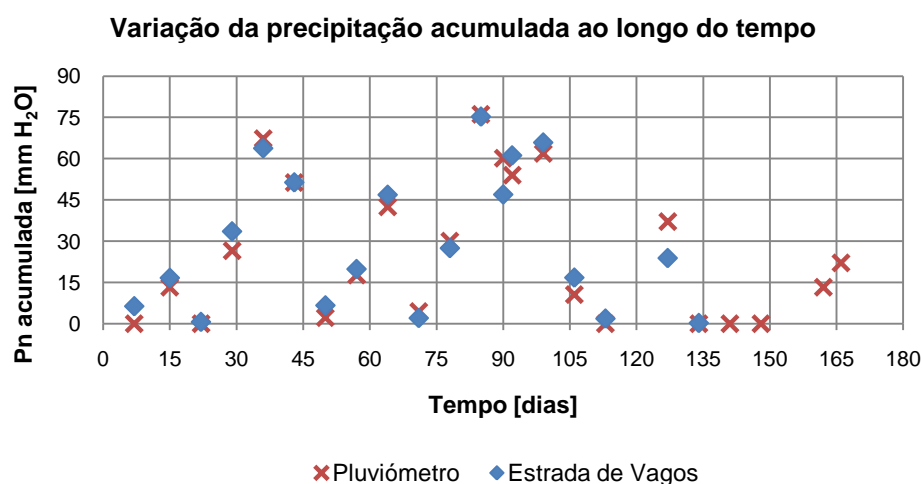


Figura 21 – Variação da precipitação acumulada na Estação Meteorológica da Estrada de Vagos e no pluviómetro manual durante o tempo de envelhecimento da biomassa.

O pluviómetro de Vilamar apenas foi colocado no dia 8 de Novembro de 2008 (7º dia), pelo que só há registos a partir dessa data até ao último dia de amostragem (16-04-2009), que corresponde ao 166º dia. Por outro lado, a Estação da Estrada de Vagos apenas possui dados desde o primeiro dia de amostragem (01-11-2008) até ao dia 16 de Março de 2009 (135º dia), ou seja, não existe dados registados no último mês do trabalho experimental. Estes dados estão discriminados na Tabela 16 do Anexo D.1.

A Figura 21 evidencia que os registos periódicos da precipitação acumulada medida no pluviómetro manual são semelhantes aos dados da estação automática. Assim, utilizaram-se os dados do pluviómetro de Vilamar e a precipitação acumulada até ao dia 7 proveniente da

Estação da Estrada de Vagos, permitindo obter um registo completo da precipitação acumulada durante o período de envelhecimento da biomassa, para posteriormente relacionar com as características apresentadas pelas amostras de biomassa. Através da figura seguinte, a precipitação acumulada na área de estudo está representada graficamente em função do tempo, onde se situavam as pilhas e os fardos de biomassa provenientes dos três quadrados de amostragem.

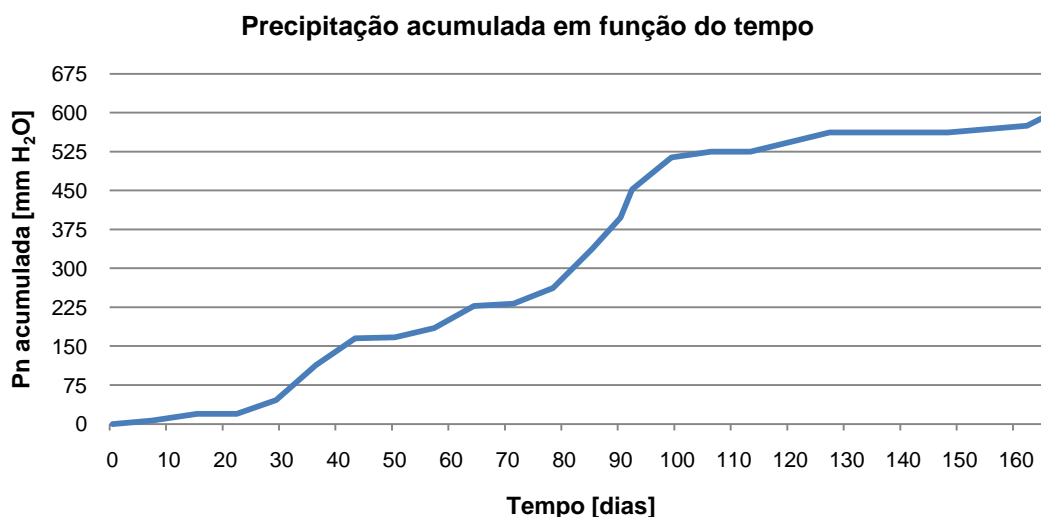


Figura 22 – Precipitação acumulada na área de estudo durante o tempo de envelhecimento da biomassa.

Na determinação da curva acumulada, Figura 22, adicionou-se 6,4 mm, provenientes da estação automática de Vagos (Tabela 16 do Anexo D.1), ao registo do 7º dia do pluviómetro manual. Os restantes cálculos foram efectuados a partir deste valor, por isso a precipitação acumulada até à 3ª amostragem foi de 597,1 mm.

A análise da figura anterior permite evidenciar três momentos explícitos de chuva intensa na localidade de Vilamar, sendo o primeiro entre o 22º e o 43º dia, o segundo entre o 50º e 64º dia e o terceiro entre o 71º e o 99º dia. Contudo, existem outros momentos de grande precipitação, mas de menor espaço de tempo que os anteriores, nomeadamente nos intervalos [0-15], [113-127] e [148-166] dias. Resumindo, o período de maior precipitação estende-se desde o mês de Novembro até meados de Fevereiro, ou seja, cobre o período entre a 1ª e a 2ª amostragem.

A primeira amostragem foi nos dias 1 (pilhas I e III) e 8 (pilhas II e IV) de Novembro de 2008, estando estes dias associados às operações de corte das plantas e de construção das pilhas. No início, a biomassa encontrava-se um pouco molhada, pelo que deve ter havido alguma

precipitação nos dias antecedentes, mas na amostragem do 7º dia, a precipitação acumulada que tinha atingido a biomassa florestal era pouca significativa e de valor 6,4 mm.

O segundo momento de amostragem foi no dia 9 de Janeiro de 2009, que coincide com o 69º dia da Figura 22, e segundo os registos obtidos, a precipitação acumulada nesse momento é um valor entre 227,2 e 231,6 mm, do 64º (04-04-2009) e 71º dia (11-01-2009) respectivamente. A terceira amostragem (16-04-2009) é coincidente com o 166º dia, correspondente ao último dia de trabalho de campo, registando uma precipitação total acumulada, que se abateu sobre as pilhas, de 597,1 mm.

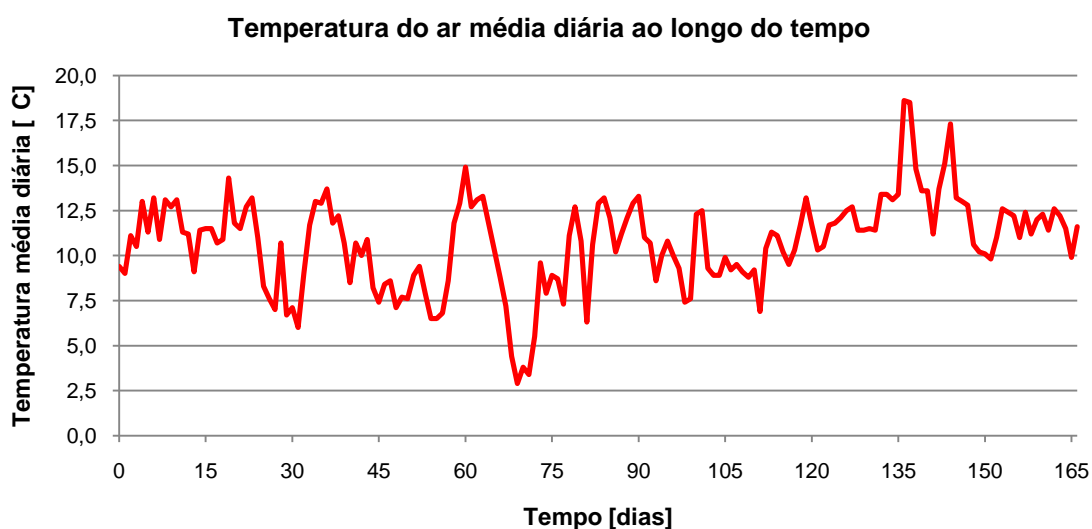


Figura 23 – Evolução da temperatura ambiente na Praia de Mira durante o tempo de envelhecimento da biomassa.

Observando o gráfico da evolução da temperatura ambiente média diária ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa, Figura 23, verifica-se um momento de acentuada descida da temperatura até atingir a temperatura mínima absoluta e outro de subida até à temperatura ambiente máxima registada. O primeiro momento corresponde desde o 60º dia (03-01-2009) até ao 69º dia (09-01-2009), ou seja, uma descida brusca de 14,9 °C para 2,9 °C. Na subida de temperatura do 134º dia (13,1 °C) até ao 136º dia (17-03-2009) registou-se a temperatura máxima de 18,6 °C, atingida durante o período de estudo. Destaca-se entre o 136º e o 144º (25-03-2009) dia uma súbita descida da temperatura ambiente e de seguida, um súbito aumento da temperatura para os 17,3 °C.

Desde o início da actividade de campo até ao dia 8 de Novembro de 2008, inclusive, a temperatura média desse período é de 11,1 °C. Relativamente ao segundo momento de amostragem, a temperatura média pouco se diferenciou da anterior, sendo de 10,2 °C no

intervalo de [0-69] dias. No final da actividade, a temperatura média é de 11,1 °C, isto é, desde o 69º dia até ao último momento de amostragem (166º dia).

Os dados da temperatura ambiente média diária estão discriminados na Tabela 17 do Anexo D.2 e referem-se aos dados da Estação Meteorológica da Praia de Mira (os únicos registos que se conseguiram obter nas mediações da localidade de Vilamar).

Os resultados obtidos relativamente à precipitação acumulada e temperatura ambiente, e a sua relação com os momentos de amostragem, fornecem informações relevantes para posterior interpretação dos resultados da caracterização das amostras de biomassa, da evolução da secagem da biomassa na floresta e do efeito que a lixiviação e a biodegradação incutem no poder calorífico da biomassa.

6.1.2 Distribuição de diâmetros de Pinheiro-Bravo

Antes da construção das pilhas, mediram-se os diâmetros dos caules de pinheiro-bravo provenientes do terceiro quadrado de amostragem com o auxílio de uma craveira de resolução 1 mm. Após o corte junto à base do caule desta espécie, deixando a raiz no solo, os exemplares foram constituir a biomassa das pilhas III e IV.

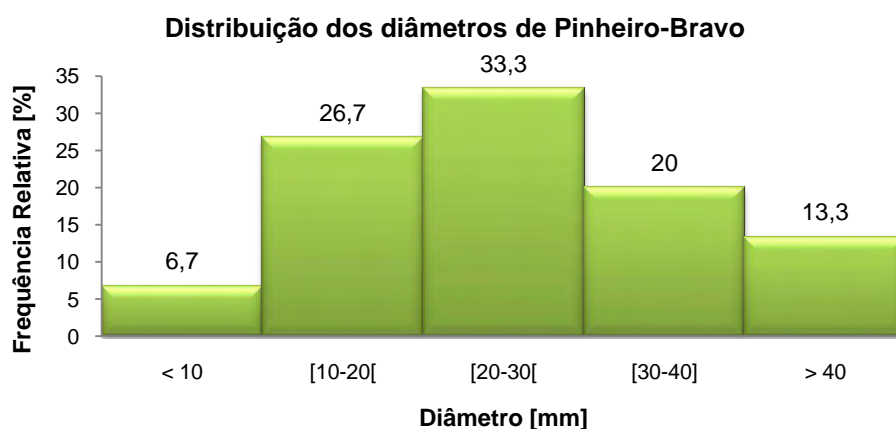


Figura 24 – Frequência relativa dos tamanhos de caules de pinheiro-bravo por classes de diâmetro.

Com base nos dados de frequência de 15 diâmetros da espécie pinheiro-bravo, discriminados na Tabela 18 do Anexo D.3, obteve-se o gráfico da Figura 24 com a distribuição dos diâmetros dos caules de pinheiro por classes, isto é, por gama de tamanhos. A distribuição por classes permite elucidar sobre os diâmetros de pinheiro mais comuns nas pilhas, sendo estes os que foram amostrados para posterior análise em laboratório.

Os diâmetros de pinheiro mais frequentes, que constituíam as pilhas, correspondem aos representativos, assim, a classe mais abundante é de [20-30[mm e em segundo lugar a de [10-20[mm. A primeira e a segunda classe registam uma frequência absoluta de 5 e 4 exemplares, respectivamente. O tamanho médio dos 15 caules de pinheiro-bravo é de 25,7 mm, o qual se encontra dentro da classe mais representativa. Portanto, as espécies de pinheiro-bravo que foram introduzidas nas pilhas III e IV são de médio porte e com altura de cerca 1,5 metros.

As amostras de pinheiro recolhidas nos três momentos de amostragem situavam-se nas classes mais representativas, ou seja, de maior diâmetro.

6.1.3 Evolução da secagem dos fardos de biomassa na floresta

A secagem é uma fase do pré-tratamento que pode ser introduzida após a lixiviação da biomassa ou logo após corte (sem lixiviação). É uma operação útil na redução da humidade da biomassa, uma vez que, a humidade interfere negativamente no processo de valorização energética por combustão ou gaseificação, como foi explicado no Capítulo 4.

A secagem consiste na transferência da água líquida (humidade) presente na biomassa para o ambiente atmosférico (fase gasosa) não saturado. Esta água encontra-se ligada sobre diversas formas na biomassa vegetal, mas a maior parte encontra-se retida nas fibras (canais condutores), sendo constituídas por células saturadas em água. Assim, essa água só pode migrar para a superfície pelo processo de difusão, que se caracteriza por ser lenta. Se a biomassa se encontrar encharcada, a superfície da biomassa apresenta um filme líquido que se designa por humidade não ligada (Matos, 2007).

Neste trabalho, a secagem é realizada de forma natural por acção do ar atmosférico (gás) que é responsável pela evaporação da água líquida presente na biomassa. Caso a biomassa esteja muito húmida (encharcada), a secagem torna-se mais lenta, havendo a necessidade de aumentar o tempo de secagem.

A avaliação da evolução da secagem ao longo do tempo, em que decorreu o trabalho de campo, deve ser comparada com as variáveis climáticas, a precipitação diária e a temperatura, registadas nas proximidades da área de estudo. A necessidade desta análise comparativa deve-se à relação entre a humidade do ar e da biomassa, ou seja, o fluxo de ar transporta a humidade removida da biomassa e o calor, dependendo da sua humidade relativa. A humidade relativa corresponde à quantidade de vapor de água existente no ar, dependendo da temperatura e pressão, em relação à máxima quantidade de vapor que o ar poderia conter a uma determinada temperatura ambiente.

Deste modo, o estudo da evolução da secagem natural permite avaliar a capacidade da biomassa florestal perder ou absorver água, o chamado “efeito esponja”. As Figuras 25 e 26 expõem a variação de massa dos fardos de biomassa que se encontravam no solo da floresta, após corte. Para efeito de cálculo, considerou-se que a humidade no instante do corte (em base tal e qual) é de 100%. Os dados relativos às pesagens dos fardos de biomassa encontram-se descritos nas Tabelas 19 e 20 e do Anexo D.4.

Os dados da precipitação diária provêm da Estação Automática da Estrada de Vagos e a temperatura ambiente a partir dos registos obtidos da Estação Meteorológica da Praia de Mira. Em relação às amostras de biomassa, estas tiveram origem nos quadrados de amostragem 1 e 2 do dia 1 de Novembro de 2008 (início do período de monitorização que se estendeu até ao 166º dia). Os resultados exibidos nos gráficos seguintes estão truncados no 139º dia, uma vez que, a partir desta data, a humidade do material aumentou devido à precipitação que se registou no período de [148-166] dias. Portanto, o processo de secagem só tem interesse em ser avaliado até ao 139º dia.

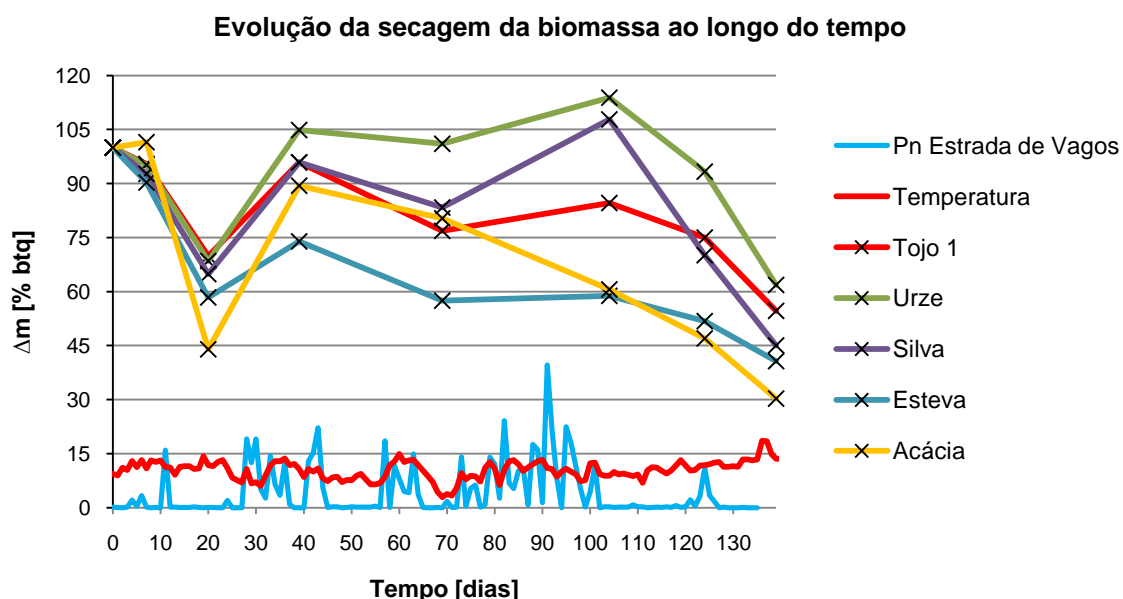


Figura 25 – Variação da massa dos fardos de biomassa, proveniente do quadrado 1 e 2, durante a secagem na floresta e respectiva precipitação diária, em mm H₂O, e temperatura ambiente diária, em °C.

Por apreciação do gráfico anterior, nota-se dois momentos distintos de redução da humidade e um momento de aumento significativo da humidade da biomassa florestal. Relativamente aos períodos de secagem (perda de humidade), o primeiro período corresponde ao início até

ao 20º dia e o outro enquadra-se no intervalo de [39-139] dias. Verifica-se que o 139º dia corresponde ao mínimo absoluto da humidade do material em estudo.

Investigando a evolução da precipitação e da temperatura ambiente, o primeiro período mencionado foi influenciado pela fraca precipitação e pela temperatura aproximadamente constante e próxima da média (10,2 °C). Quanto ao segundo período, regista-se um período intermédio em que o tojo, urze, silva e esteva aumentam a sua humidade graças ao período de chuva intensa desde o 69º dia até ao 104º dia (a temperatura não variou significativamente neste período). A partir do 104º dia até ao 139º dia, a temperatura do ar aumentou e a precipitação foi praticamente nula, o que teve como consequência a perda bastante significativa de humidade da biomassa (o 139º dia corresponde a 20-03-2009, o momento mais seco e de menor humidade dos fardos). A esteva é a espécie que evidenciou maior perda de humidade, isto é, a capacidade de absorver água é baixa, sendo mais eficiente a secagem desta planta.

No intervalo [20-39] dias, observa-se um significativo aumento da humidade em todas as espécies estudadas. Apesar da temperatura ambiente ter diminuído nesse espaço de tempo, a precipitação foi significativa, o que explica o aumento da humidade em todo o material biológico em análise. No final do processo, a espécie que perdeu maior humidade foi a acácia (69,7% btq), seguida da esteva (59,3% btq), silva (55,0% btq), tojo (45,4% btq) e por fim, a urze (38,2% btq).

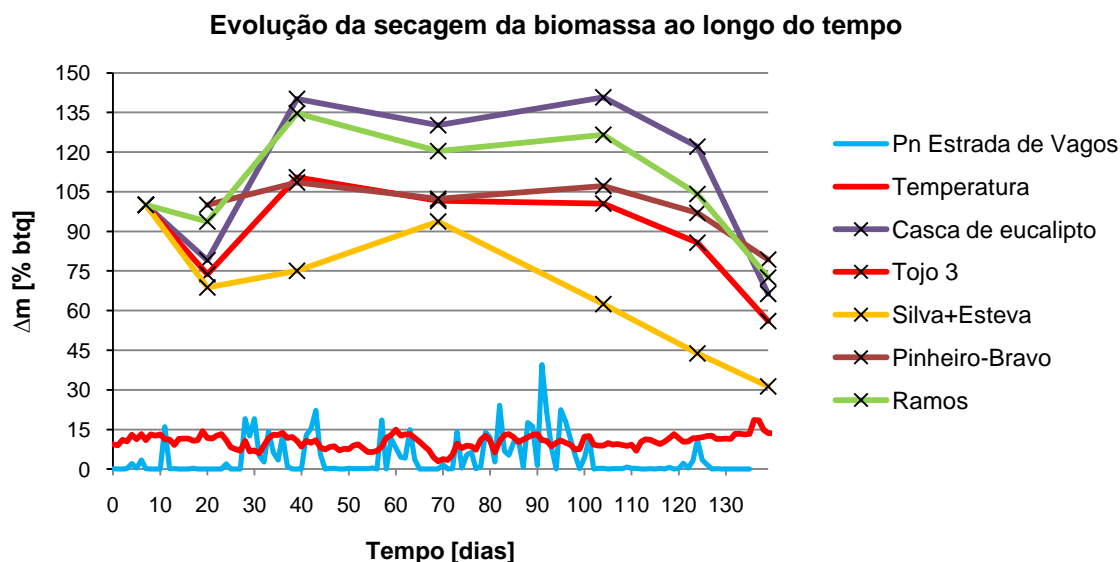


Figura 26 – Variação da massa dos fardos de biomassa, proveniente do quadrado 3, durante a secagem na floresta e respectiva precipitação diária, em mm H₂O, e temperatura ambiente diária, em °C.

Na Figura 26 pode-se observar a variação da massa dos fardos de biomassa provenientes do quadrado de amostragem 3, em percentagem, até ao 139º dia. O início do período de monitorização destas amostras coincide com o 7º dia, ou seja, no dia 8 de Novembro de 2008, aquando do corte das plantas. O pinheiro-bravo apenas foi monitorizado a partir do 20º dia.

A variação da massa dos fardos de casca, tojo, silva+esteva, pinheiro e ramos durante o processo de secagem na floresta, e consequentemente da humidade, manifesta uma evolução semelhante à registada na Figura 25. Na análise da Figura 26 conclui-se que, a “silva + esteva” é o conjunto que mais perde humidade e a casca do eucalipto é a biomassa que ostenta maior capacidade de absorver a água da chuva pelo tratamento por lixiviação, exibindo uma maior humidade. Os ramos apresentam humidade superior ao do pinheiro, visto que, os ramos recolhidos encontravam-se em elevado estado de degradação. O mesmo acontece com a casca de eucalipto recolhida no solo do quadrado 3, que também se encontrava em decomposição.

O conjunto composto pela silva e esteva foi o que perdeu maior humidade no campo (68,7% btq), seguido do tojo (44,0% btq), casca de eucalipto (33,7% btq), ramos (27,6% btq) e por fim, pinheiro (20,7% btq). A perda de humidade do tojo é semelhante à humidade perdida pelo tojo proveniente do quadrado de amostragem 1.

A perda de massa do material analisado no processo de secagem está também relacionada com a perda de material biológico durante o período de monitorização, em especial pela queda de folhas e de ramos de pequeno diâmetro (partes verdes). O vento e a precipitação também são responsáveis pelo arrastamento e transporte da massa vegetal de menor dimensão, bem como a biodegradação que alguns fardos de urze e tojo estiveram sujeitos durante o tempo de permanência na floresta.

Em sùmula, a secagem da biomassa em condições naturais está sujeita às variações do clima, sendo a secagem mais lenta nos meses mais chuvosos (Novembro, Dezembro, Janeiro e meados de Fevereiro) e mais rápida nos meses mais quentes (Março e Abril).

6.1.4 Densidade da biomassa florestal na área de estudo

Na valorização energética da biomassa florestal é necessário ter conhecimento da disponibilidade deste recurso em determinada área que se pretende explorar. Relembrando este assunto que foi discutido no Capítulo 3, a densidade arbustiva é um dos parâmetros que permite avaliar a viabilidade de construção e operação de novas centrais termoelétricas a biomassa florestal. Para além disso, o tempo de renovação após corte da biomassa também

é um parâmetro de elevado interesse estratégico. Segundo Regueira *et al.* (2001a), o período de corte para espécies arbustivas como o tojo é de cerca de 10 anos.

Como o principal objectivo deste trabalho é a avaliação do poder calorífico das diferentes espécies arbustivas recolhidas durante o envelhecimento nas pilhas, torna-se importante o cálculo da densidade arbustiva por área (em g/m²) para posteriormente se determinar a densidade energética na área de estudo (em MJ/m²), comparando os resultados da base tal e qual com a base seca.

A determinação da densidade provém do método de amostragem aplicado no trabalho de campo, que envolveu o conhecimento da área amostrada e da massa de biomassa arbustiva recolhida. A densidade de mato, em cada quadrado de amostragem, foi determinada pela relação entre a massa total de biomassa recolhida (em btq) e a área do quadrado (16 m²). Os resultados obtidos foram convertidos para a base seca, partindo dos dados do teor de humidade total das amostras da 1ª amostragem, exibidos na Tabela 22 do Anexo D.6, de forma a eliminar a interferência da humidade nos resultados.

A justificação da selecção dos teores de humidade total ser relativa aos espécimes da 1ª amostragem, prende-se com a razão do dia do corte da biomassa arbustiva ser coincidente com o dia da 1ª amostragem (como se pode verificar pelas Tabelas 19 e 20 do Anexo D.4). A Tabela 10 resume os resultados obtidos sobre a determinação da densidade arbustiva por área de amostragem.

Tabela 10: Densidade das diferentes espécies arbustivas, em g btq/m² e g bs/m², em cada quadrado de amostragem.

Espécies	Quadrado	M _{btq} [g btq]	ρ _A [g btq/m ²]	ρ _A média [g btq/m ²]	ρ' _A [g bs/m ²]	ρ' _A média [g bs/m ²]
Tojo	1	7870	492	260	276	170
Urze		1950	122		85	
Fetos		365	23		11	
Caruma+folhas eucalipto		7480	468		342	
Ramos e pinhas		3125	195		137	
Silva	2	4285	268	278	137	185
Esteva		1130	71		33	
Caruma		12600	788		576	
Ramos+pinhas+pinheiros jovens		3900	244		171	
Acácia		330	21		9	
Tojo	3	1920	120	641	67	406
Silva+Esteva		80	5		2	

Casca eucalipto	860	54	39
Caruma+folhas eucalipto+casca	22860	1429	1025
Ramos	4900	306	215
Pinheiro-bravo	30950	1934	1087
Total (média)	6538	409	263

Como foi dito anteriormente, a densidade em base seca foi determinada com base no teor de humidade total (em % btq), havendo algumas considerações que foram feitas devido à ausência de dados sobre a humidade total de algumas espécies que não foram analisadas em laboratório. Assim, as considerações que foram estabelecidas são as seguintes:

- O teor de humidade total considerado para os fetos é igual ao da esteva (52,8% btq), uma vez que, a composição dos fetos e esteva é maioritariamente fracção verde.
- No conjunto “caruma+folhas de eucalipto” considerou-se o teor de humidade da caruma (26,8% btq), pois a caruma era o constituinte maioritário no conjunto.
- No conjunto “ramos+pinhas” utilizou-se a percentagem de humidade dos ramos de pinheiro (29,7% btq). Ambos encontravam-se em decomposição no solo e as pinhas estavam húmidas e com bolor.
- No conjunto “ramos+pinhas+pinheiros jovens” (quadrado 2) considerou-se também o teor de humidade total dos ramos. Isto porque, os ramos e as pinhas eram a biomassa mais abundante no conjunto, sendo pouca significativa a massa de pinheiros jovens.
- A percentagem de humidade total para a “silva+esteva” (quadrado 3) foi de 50,8% btq, correspondente à média do teor de humidade total das duas espécies.
- A casca de eucalipto encontrava-se misturada com a caruma do solo e apresentava reduzida dimensão, estando em decomposição por acção microbiológica e de fungos. Assim, utilizou-se o teor de humidade correspondente à caruma (26,8% btq).
- No conjunto “caruma+folhas de eucalipto+casca de eucalipto” (quadrado 3) utilizou-se a média do teor de humidade dos ramos de pinheiro e caruma, ou seja, 28,3% btq.
- A percentagem de humidade considerada para o pinheiro-bravo foi a média entre a parte verde e castanha desta espécie, isto é, 43,8% btq.

Pela análise da Tabela 10 conclui-se que o tojo e a caruma são a biomassa mais representativa no quadrado 1, o que seria de esperar, tendo em conta que a área amostrada correspondia a um povoamento florestal de pinheiro-bravo. No quadrado 2, a caruma é a mais abundante, seguido da silva e dos “ramos+pinhas+pinheiros jovens”.

O quadrado 3 era o único que correspondia a um povoamento de pinheiro-bravo e de eucalipto de médio porte, por isso, o pinheiro e a biomassa que se encontrava no solo em estado de decomposição (caruma, folhas e casca de eucalipto) eram os mais representativos.

A densidade média, em btq, de biomassa florestal registada nos quadrados 1 e 2 são bastante próximas (diferença de 6%), perfazendo 269 g btq/m² de densidade média entre as duas parcelas. Por outro lado, a densidade média (em btq) da biomassa arbustiva da parcela 3 é superior ao das outras parcelas analisadas, registando uma diferença de 58%.

Algumas espécies de baixa representatividade, como os fetos (23 g btq/m²), não foram incluídas nas pilhas nem nas análises laboratoriais posteriores. A casca de eucalipto também não foi considerada nos estudos laboratoriais, pois encontrava-se degradada e fragmentada. Por outro lado, a caruma foi considerada no estudo, pois era um material bastante representativo e comum às três parcelas de amostragem.

A análise dos resultados obtidos (Tabela 10) demonstra que algumas espécies de biomassa apresentavam teores de humidade relevantes e, por isso, ao converter a densidade, em g btq/m², para a base seca, observou-se algumas diferenças significativas. Nesta situação incluem-se o tojo, caruma, silva, ramos de pinheiro, “caruma+casca” e o pinheiro-bravo. Por conseguinte, essas diferenças repercutem-se na desigualdade, por bases, entre a densidade média registada na globalidade das três parcelas da área de estudo, 409 g btq/m² e 263 g bs/m². Esta diferença de 36%, entre as duas densidades, evidencia a importância do parâmetro físico da humidade da biomassa florestal. Elevados teores de humidade da biomassa poderão aumentar os custos das actividades de gestão, relacionadas com o transporte e armazenamento desta matéria-prima, e diminuir a sua qualidade enquanto biocombustível (diminuição do poder calorífico inferior).

6.2 Resultados laboratoriais

Os resultados obtidos em relação à componente laboratorial englobam a análise imediata (determinação dos teores, em base seca, de cinza, voláteis e carbono fixo), o estudo do efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características (humidade total, cinza e poder calorífico) do biocombustível, a análise da concentração dos elementos solúveis e totais da biomassa nas três amostragens (cloreto, potássio, sódio, magnésio e cálcio) e a determinação da densidade energética na área de estudo.

Os resultados obtidos são descritos e discutidos nos subcapítulos que se seguem. Contudo, resumiu-se as características das amostras de biomassa recolhidas nas pilhas, Tabela 11,

relativamente ao dia de amostragem, à duração (tempo acumulado) do envelhecimento da biomassa nas pilhas e à precipitação acumulada até ao momento de amostragem.

Tabela 11: Descrição das características das amostras de biomassa recolhidas.

Amostragem	Data	Duração [dias]	Precipitação acumulada [mm H ₂ O]
1ª Amostragem (pilhas I e III)	01-11-2008	0	-
1ª Amostragem (pilhas II, III e IV)	08-11-2008	7	6,4
2ª Amostragem	09-01-2009	69	230,4
3ª Amostragem	16-04-2009	166	597,1

6.2.1 Análise imediata das amostras de biomassa

A análise imediata, também designada próxima, caracteriza-se pela determinação dos teores, em percentagem na base seca, de cinza, voláteis e carbono fixo. A determinação do teor em cinza e discussão dos seus resultados serão abordados no subcapítulo seguinte, estando os resultados do teor de cinza da biomassa (em % bs) apresentados na Tabela 23 do Anexo D.7. Como o teor em matéria volátil foi determinado para as amostras de biomassa referentes à 1ª amostragem, a análise imediata e o cálculo do teor em carbono fixo resumem-se apenas a esta amostragem.

A matéria volátil corresponde à massa de biomassa que se liberta sob a forma de vários produtos gasosos, como o H₂, CO, CH₄, CO₂, H₂O, C₂H₆, entre outros. Este parâmetro é pouco rigoroso, uma vez que, uma fracção orgânica fica retida junto à matéria inorgânica (cinza), designada por carbono fixo.

No processo de gaseificação (combustão incompleta), a biomassa é queimada a alta temperatura numa atmosfera pobre em oxigénio livre, produzindo matéria volátil e um resíduo carbonoso. Este resíduo sólido é constituído por cinza e carbono fixo (produto inqueimado). Na realidade, alguns elementos não são totalmente volatilizados, como o N, H, S e O, por exemplo, o azoto presente na biomassa dá origem a óxidos de azoto, sendo diferente para os voláteis e para o resíduo carbonoso. Assim, deve-se considerar a divisão entre voláteis e resíduo carbonoso.

O teor em matéria volátil foi determinado através da gaseificação de uma amostra de biomassa na mufla, à temperatura de (900 ± 10) °C, em condições redutoras. Os resultados obtidos estão esquematizados na Tabela 24 do Anexo D.8.

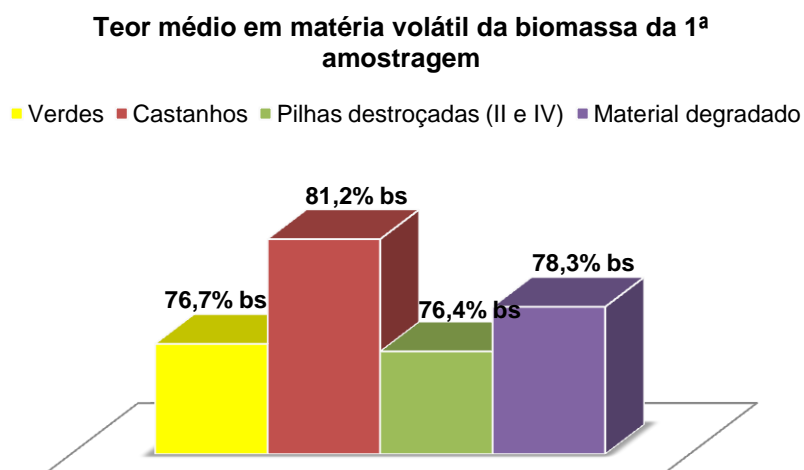


Figura 27 – Teor médio em matéria volátil, em % bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem.

A Figura 27 expõe os resultados médios para os conjuntos “Verdes”, “Castanhos”, “Pilhas destroçadas (II e IV)” e “Material degradado”. As partes castanhas das plantas inteiras das pilhas I e III apresentam maior quantidade de voláteis, comparativamente com as fracções verdes. Tanto os verdes como as pilhas destroçadas II e IV, possuem valores médios semelhantes. O material degradado (caruma e ramos de pinheiro decompostos) da pilha III possui um teor médio de voláteis dentro do intervalo entre os resultados médios dos castanhos e verdes.

A libertação de voláteis depende da taxa de aquecimento, ou seja, do comportamento da biomassa na decomposição térmica. O elevado teor de voláteis que se obteve nos castanhos em comparação com os verdes relaciona-se com a quantidade e tipo de fibras vegetais existentes nesses tecidos mais velhos. As fibras de maior importância são as hemiceluloses, celulosas e lenhina, sendo esta a ordem crescente em termos de poder calorífico. Contudo, existem outros componentes vegetais que podem ser importantes, como os extractíveis presentes na casca e folhas.

Na decomposição térmica (pirólise), as hemiceluloses e celulosas são as primeiras a decompor-se na gama de temperaturas 220 a 315 °C e 315 a 400 °C, respectivamente. Ao contrário destas fibras, a decomposição da lenhina é mais difícil e requer uma maior gama de temperatura, 160 a 900 °C, produzindo mais resíduo carbonizado. A quantidade de resíduo gerado na decomposição da hemicelulose é de 25% bs e da celulose é inferior a 10% bs, em contrapartida, a degradação da lenhina produz cerca de 45% bs de resíduo (Yang *et al.*, 2007).

Um estudo sobre a composição da madeira de choupo (Guidi *et al.*, 2009) concluiu que, para caules de baixo diâmetro (2 cm), a composição da madeira é cerca de 49% de celulose, 14% de hemicelulose, 22% de lenhina e 12% de outros componentes. Para o mesmo diâmetro, a casca do choupo apresenta 24% de celulose, 9% de hemicelulose, 25% de lenhina e 44% de outros componentes.

Relativamente a caules de maiores dimensões (6 cm), a composição da madeira é cerca de 56% de celulose, 16% de hemicelulose, 17% de lenhina e 9% de outros componentes. Em relação ao mesmo diâmetro, a casca do choupo apresenta 28% de celulose, 11% de hemicelulose, 20% de lenhina e 35% de outros componentes (Guidi *et al.*, 2009).

A variação dos teores de fibras, apresentados anteriormente, permitem prever que as partes verdes da biomassa tenham uma composição mais próxima da dos caules de baixo diâmetro, enquanto as partes castanhas devem ter uma composição mais próxima dos caules de maior diâmetro. Apesar do critério aplicado neste trabalho ter sido a divisão das partes castanhas em caules de diâmetro igual ou superior a 0,4 cm e os verdes em caules de diâmetro inferior a 0,4 cm, pode-se fazer uma análise comparativa dos resultados obtidos neste trabalho com os publicados no artigo em termos qualitativos.

Os elevados teores de voláteis registados nos castanhos justificam-se com a menor percentagem de cinza, lenhina e de outros componentes (por exemplo, extractivos) por oposição aos verdes. Como se referiu anteriormente, a lenhina é de difícil decomposição, produzindo maior quantidade de resíduo carbonoso, logo, quanto menor for o conteúdo desta fibra na biomassa, maior será a produção de voláteis. A maior percentagem de volatilização da matéria orgânica da biomassa castanha também está associada ao maior conteúdo em celulose e hemicelulose, uma vez que, estas fibras decompõem-se quase na totalidade.

As pilhas destroçadas registaram um teor médio em matéria volátil semelhante ao dos verdes, o qual pode ser explicado pela maior percentagem de cinza comparativamente com os castanhos, aproximando-se assim, mais das características dos verdes. O material degradado (caruma e ramos de pinheiro) possui maior percentagem de cinza relativamente aos castanhos, porque o material quando foi recolhido encontrava-se misturado com solo, além disso, o estado de decomposição em que se encontrava traduz-se numa menor fracção de componentes extractivos, logo um teor de voláteis intermédio.

Os elevados teores de matéria volátil da biomassa evidenciam o potencial desta matéria-prima para produção de energia, queimando melhor que o carvão que produz maior quantidade de resíduo carbonoso e gases de enxofre.

A Figura 28 demonstra a correlação entre o teor médio de voláteis e de cinza da biomassa (a cinza é determinada por combustão em meio oxidante, de toda a matéria orgânica da biomassa) da 1ª amostragem. Os resultados mostram que existe uma relação inversa entre estas duas variáveis, ou seja, quanto maior for o teor de cinza, menor é o teor de matéria volátil.

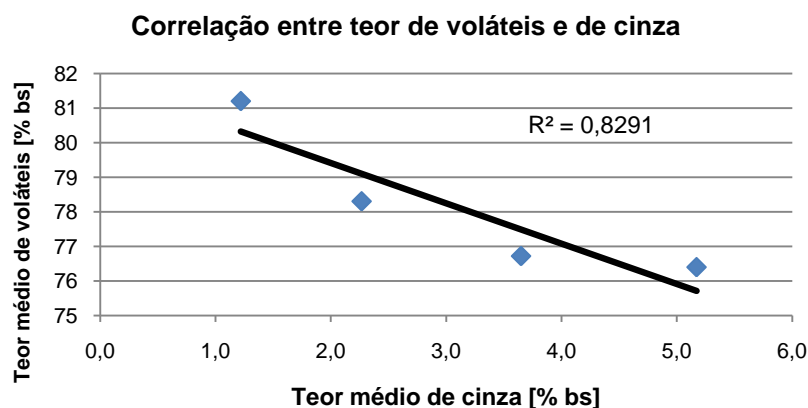


Figura 28 – Correlação entre o teor médio de matéria volátil e de cinza da biomassa da 1ª amostragem.

A determinação do teor de carbono fixo corresponde à diferença entre 100% e a soma dos teores de cinza e voláteis, em % bs. A Figura 29 ilustra os teores médios de carbono fixo da biomassa da 1ª amostragem e a tabela seguinte mostra os resultados da determinação do carbono fixo para cada amostra de biomassa.

Tabela 12: Análise imediata, em % bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem.

Amostras	V _d [% bs]	A _d [% bs]	C _d [% bs]
BUC1-i	83,6	0,6	15,8
BUV1-i	77,4	3,6	19,0
BAC1-iii	81,0	1,7	17,3
BAV1-iii	75,3	4,8	19,9
BSV1-iii	76,1	4,2	19,7
BEV1-iii	75,4	3,7	20,9
BTV1-i	79,0	2,7	18,3
BTC1-i	80,2	1,3	18,5
BPV1-iii	77,1	2,8	20,0
BPC1-iii	80,1	1,2	18,7
BD1-ii	78,1	3,4	18,5
BD1-iv	74,7	6,9	18,4
BW1-iii	78,1	1,6	20,3
BC1-iii	78,5	2,9	18,6

Teor médio de Carbono fixo da biomassa da 1ª amostragem

■ Verdes ■ Castanhos ■ Pilhas destroçadas (II e IV) ■ Material degradado

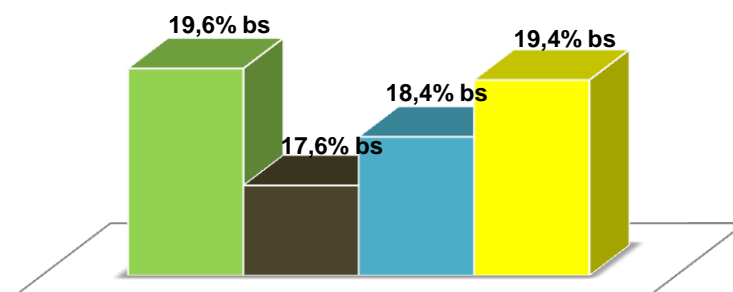


Figura 29 – Teor médio em carbono fixo, em % bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem.

Na análise da Figura 29 é possível observar uma relação inversa à que se verificou em relação aos teores de voláteis, ou seja, a fracção verde da biomassa possui uma maior percentagem de carbono fixo do que a fracção castanha. Como se concluiu anteriormente, os verdes apresentam maiores teores de cinza e resíduo orgânico inqueimado, como resultado da maior percentagem de lenhina, daí os elevados teores de carbono inqueimado na biomassa verde.

6.2.2 Estudo do efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível

Neste subcapítulo é apresentado o estudo e discussão dos resultados obtidos, em relação a determinados parâmetros físicos e químicos, ao longo do tempo de amostragem. Os parâmetros físicos estudados, que caracterizam a biomassa florestal amostrada, foram a humidade total, cinzas e poder calorífico, enquanto ao nível químico foi estudada a concentração de alguns elementos solúveis e totais presentes na biomassa (Cl, Ca, Mg, Na e K).

Os resultados obtidos foram agrupados em diferentes conjuntos de média, que apresentavam resultados próximos e/ou semelhanças relativamente a determinadas características, possibilitando uma melhor interpretação e sistematização da informação obtida. Portanto, o estudo e a comparação dos diferentes tratamentos, que as pilhas de biomassa estiveram sujeitas durante o processo de envelhecimento na floresta, tornaram-se mais simplificados e coerentes.

6.2.2.1 Humidade total

Na determinação da humidade total efectuaram-se duas pré-secagens, a secagem ao ar no laboratório e a secagem a 105 °C na estufa, esta última com o intuito de determinar o quantidade de água que ficou retida nas amostras, ou seja, a quantidade de água que não foi removida na secagem ao ar.

A secagem ao ar foi realizada dentro do laboratório em caixas de cartão destapadas, durante duas ou três semanas. Os resultados relativos à determinação da humidade perdida na secagem ao ar estão representados na Tabela 21 do Anexo D.5. A análise da respectiva tabela conclui que, ao fim de duas semanas a biomassa encontrava-se praticamente seca ao ar, sem registo de grandes variações de massa. A amostra BUC1-i apresenta humidade perdida superior à amostra BUV1-i (o mesmo acontece na determinação da humidade total), o qual deveria ser o contrário, pois as partes verdes apresentam sempre humidade superior às respectivas partes castanhas, como acontece em todas as outras espécies das três amostragens, bem como nas amostras de urze da 2ª e 3ª amostragem. Este facto pode estar relacionado com algum erro de procedimento ou perda de material relativamente à urze da 1ª amostragem.

A análise dos resultados obtidos da pré-secagem ao ar revela que a perda de humidade das amostras está relacionada com as condições ambientais verificadas durante o trabalho de campo. Sendo assim, a humidade perdida na 1ª amostragem é superior nas estruturas verdes (cerca de 40,8% btq) do que nas castanhas (média de 34,7 % btq), o mesmo se verifica para a 2ª (a média nos castanhos foi de 37,8 % btq e nos verdes foi 51,9% btq) e 3ª (nos castanhos uma média de 26,6 % btq e nos verdes de 34,8% btq) amostragem. De um modo geral, os tecidos mais velhos são os que apresentam menor variação de humidade perdida ao longo do tempo, ao contrário dos tecidos jovens em que a humidade perdida varia substancialmente. Os verdes, após perderem grande parte da humidade durante a primeira semana, estabilizaram o seu peso ao longo do tempo de secagem, mas os castanhos necessitam normalmente de maior tempo de secagem.

As pilhas destroçadas (II e IV) apresentam em média perdas de 38,8, 67,9 e 57,9% btq, respectivamente na 1ª, 2ª e 3ª amostragem. A perda de humidade ao ar neste tipo de material foi bastante significativa, devendo-se ao tipo de corte aplicado à biomassa constituinte destas pilhas. O destroçamento da biomassa permite uma maior perda de humidade, visto que, os tecidos vegetais encontram-se mais danificados e expostos às condições ambientais da atmosfera.

Relativamente ao material que se encontrava em elevado estado de decomposição (caruma e ramos de pinheiro da pilha III), estes também perderam humidade de forma expressiva durante a secagem no laboratório. A média de humidade perdida durante a secagem ao ar deste tipo de material foi de 18,1, 63,7 e 48,8% btq para a 1ª, 2ª e 3ª amostragem respectivamente.

Em relação às cinco espécies provenientes de Talhadas verificou-se uma média de 27,3% btq para os castanhos e 20,8% btq para os verdes, em relação à humidade perdida ao ar no laboratório. Estes resultados são contrários à tendência verificada nas outras espécies vegetais estudadas nas pilhas, isto porque, ocorreu um erro durante o trabalho experimental. O erro deveu-se ao facto de não ter sido contabilizada a segunda semana de secagem, tendo sido apenas monitorizada a primeira semana. Assim, os cálculos da humidade a 105 °C e total não serão possíveis, pois a determinação da humidade na estufa é a partir do momento de trituração e preservação do material, cuja humidade registada nessa altura é por defeito, devido à carência de dados da última semana em que não houve monitorização da secagem ao ar.

As perdas de humidade observadas durante esta etapa do trabalho laboratorial permitem concluir que, a secagem no laboratório (em coberto) facilita consideravelmente a secagem da biomassa num espaço de tempo curto (1 ou 2 semanas), sendo as estruturas vegetais mais activas, jovens e em desenvolvimento (caules em crescimento, folhas, espinhos, flores) as que perdem mais humidade. Os resultados observados estão muito dependentes do tratamento por lixiviação e do tipo de estrutura e estado de conservação das espécies vegetais estudadas. Contudo, a discussão dos resultados da humidade total comparados com as variáveis ambientais (precipitação e temperatura) serão apresentadas de seguida.

Na estufa a 105 °C foi determinada a humidade que não foi removida no processo anterior, estando os resultados obtidos apresentados na Tabela 22 do Anexo D.6. Na mesma tabela são revelados os resultados da humidade total, em % btq, calculados através da equação 7. A determinação deste parâmetro é crucial para apresentação dos resultados de poder calorífico inferior e de concentração de elementos presentes na biomassa numa base seca, podendo desta forma comparar os diversos resultados sem interferência da humidade característica de cada amostra de biomassa.

As variáveis climatológicas (precipitação e temperatura) influenciam a humidade das espécies vegetais, assim, comparou-se a evolução dessas variáveis com a constituição das pilhas de biomassa (dividida em partes verdes e castanhas, pilhas destroçadas e material degradado) até ao respectivo momento de amostragem. A figura seguinte apresenta essa evolução da

humidade total média de determinados conjuntos de amostras de biomassa das pilhas ao longo do tempo de envelhecimento.

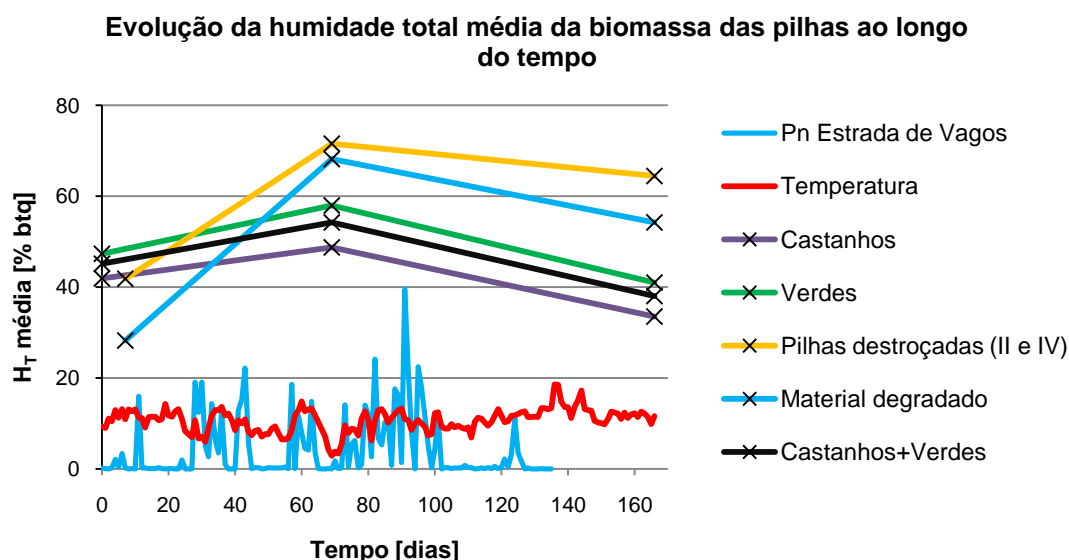


Figura 30 – Comparação da humidade total média da biomassa das pilhas, em % btq, com a precipitação diária, em mm H₂O, e temperatura ambiente diária, em °C, durante o tempo de envelhecimento.

As amostras de pilha destruída (II e IV) e de matéria degradada estão representadas a partir do 7º dia devido à data da 1ª amostragem, como se pode comprovar pela Tabela 11. A matéria degradada corresponde à caruma e ramos de pinheiro que se encontravam em elevado estado de degradação no solo da floresta e que foram colocados nas pilhas III e IV. A variável “castanhos+verdes” corresponde à média da humidade total de todas amostras verdes e castanhas provenientes das pilhas inteiras I e III, excluindo portanto, a humidade do material degradado da pilha III.

Por observação da Figura 30 nota-se uma evolução semelhante na humidade de todos os constituintes das pilhas de biomassa, estando obviamente relacionada com a variação da precipitação e temperatura ambiente ao longo do tempo de estudo. Da 1ª até à 2ª (69º dia) amostragem, a humidade total média de todas amostras aumenta consideravelmente devido aos dois períodos de chuva intensa entre o 22º e 43º dia e entre o 50º e 64º dia, como se tinha concluído no subcapítulo 6.1.1. Posteriormente, da 2ª até à 3ª amostragem, a humidade decresce consideravelmente devido ao grande aumento da temperatura nos meses de Março e Abril e consequente diminuição da precipitação, havendo apenas registos de precipitação relevante no mês de Janeiro e meados de Fevereiro.

A análise da Figura 30 permite concluir também que, as pilhas destrocadas e a matéria degradada (caruma e ramos de pinheiro) possuem uma capacidade de absorver grandes quantidades de água da chuva, como se tinha comprovado no estudo da secagem apresentado no subcapítulo 6.1.3. Portanto, as pilhas destrocadas e a biomassa degradada são o género de biomassa mais influenciada pelas variáveis ambientais e, consequentemente, apresentam maiores teores de humidade. Outra conclusão importante a retirar é sobre a humidade das fracções das plantas inteiras, a humidade total da fracção dos verdes é superior à fracção dos castanhos, numa diferença de cerca de 15% btq. A explicação associada a este fenómeno vai de encontro aos fundamentos teóricos apresentados no Capítulo 4 e no subcapítulo 5.2.2, em que as partes verdes das plantas incluem pequenos caules (inferiores a 4 mm de diâmetro) em desenvolvimento, juntamente com folhas, agulhas, espinhos e flores, isto é, a constituição predominante nestas partes condiz com os tecidos jovens que são maioritariamente canais condutores (fibras) com elevados teores de humidade. Paralelamente, a necessidade de água nestas partes é superior ao das partes castanhas devido aos órgãos, constituintes e processos bioquímicos que ocorrem nas folhas e caules jovens.

Os resultados obtidos e discutidos neste subcapítulo permitiram retirar conclusões importantes relativamente ao efeito dos tratamentos que a biomassa das pilhas esteve sujeita durante o tempo de envelhecimento.

O efeito do tratamento por lixiviação da água da chuva sobre a biomassa das pilhas influencia muito significativamente o processo de secagem e a humidade do material após corte. Por isso, aconselha-se que o processo de lixiviação da biomassa seja em condições controladas com posterior secagem, caso contrário poderá causar problemas *a posteriori* no sistema de combustão de biomassa.

A presença de elevados teores de humidade na biomassa originam problemas numa central termoelétrica, nomeadamente a redução da temperatura máxima de combustão (temperatura adiabática de combustão) que é possível atingir na câmara de combustão e o aumento das emissões de poluentes gasosos devido à combustão incompleta, tornando-se necessário aumentar o tempo de residência da biomassa na fornalha para secar antes da queima. Além disso, a humidade é um parâmetro que afecta o dimensionamento da fornalha e a eficiência do sistema de combustão, porque o PCI é inversamente proporcional à humidade presente na biomassa (Van Loo e Koppejan, 2003).

Os teores de humidade típicos para as folhas de eucalipto e pinheiro (verdes) rondam os 60% btq e para os caules de diâmetro inferior a 3 cm é de cerca 50% btq no período de Inverno

(Regueira *et al.*, 2001a). Estes valores estão concordantes com os resultados obtidos para a média dos verdes e castanhos no período coincidente de forte precipitação, isto é, até ao momento da 2ª amostragem, inclusive. Por outro lado, convém lembrar que os exemplares de pinheiro recolhidos nas pilhas possuem também diâmetros na gama de 1 a 3 cm.

A temperatura ambiente é uma variável que influencia também a humidade das amostras, na medida em que acelera o processo de secagem da biomassa (quanto maior for a temperatura ambiente, menor será o teor de humidade da biomassa das pilhas).

A humidade presente na biomassa também é benéfica para os sistemas de combustão e operações de logística, em teores inferiores a 20% btq, uma vez que diminui o risco de auto-combustão e perda de material seco na armazenagem e transporte. Acrescenta-se ainda, o papel que a humidade assume enquanto controladora da temperatura de combustão, salvaguardando o tempo de vida útil do equipamento (fornalha, permutadores de calor, filtros de mangas, etc).

A humidade é fundamental no processo de compostagem nas pilhas, uma vez que os microrganismos necessitam da água para assimilar os nutrientes na forma dissolvida através das suas paredes semi-permeáveis, por isso, a água da chuva é vantajosa no sentido que cria um filme de água sobre o material que se encontra nas pilhas. Contudo, o excesso de água cria condições que favorecem a colmatção dos poros e lacunas que existem nas pilhas, dificultando o acesso de oxigénio atmosférico e consequentemente, inibindo a actividade metabólica dos microrganismos aeróbios (Gomes, 2001).

Em suma, aconselha-se que os operadores de valorização energética da biomassa residual realizem uma secagem em coberto ou em condições naturais, tendo atenção ao período de abate ou recolha de biomassa. A recolha de biomassa em períodos de menor pluviosidade (finais da Primavera, Verão e início do Outono) é mais vantajosa, possibilitando o aumento do PCI do material e deter assim, maiores proveitos de energia produzida a partir desta matéria-prima. O tipo de corte é outro tipo de pré-tratamento que influencia a perda de humidade, sendo mais proveitoso pela técnica de destroçamento, provocando assim, uma redução no tempo de secagem, principalmente nas partes verdes das espécies. Contudo, deve-se deixar as partes verdes e raízes no solo da floresta, diminuindo os impactes causados pela extracção da biomassa florestal residual.

As partes verdes correspondem a tecidos jovens que são mais ricos em fibras vegetais, onde se localizam os vasos condutores (xilema e floema) responsáveis pelo transporte da seiva, sendo nestas regiões que se encontram as células vegetais saturadas em água, daí a maior

presença de humidade. A presença destas fracções no solo da floresta permitem melhorar a estrutura do solo, a sua humificação e também a reciclagem de nutrientes.

6.2.2.2 Cinza

A cinza é um resíduo produzido na queima dos combustíveis sólidos, ostentando problemáticas relacionadas com a sua gestão e eliminação. São constituídas maioritariamente por minerais inorgânicos, como metais pesados, óxidos, hidróxidos, silicatos, carbonatos, entre outros. A presença de elementos orgânicos, como o carbono fixo, resulta da combustão incompleta da biomassa na fornalha.

Na combustão incompleta da biomassa florestal ocorre a libertação de voláteis (produtos gasosos), ficando no estado sólido as cinzas juntamente com o carbono fixo, a que se chama resíduo carbonoso (“char”). Neste caso prático pretende-se apenas a determinação do teor de cinzas (somente a fracção inorgânica da biomassa), através da incineração completa na mufla a 550 °C, gaseificando totalmente a composição orgânica da biomassa. Os resultados obtidos encontram-se apresentados na Tabela 23 do Anexo D.7.

De modo a avaliar a evolução do teor em cinzas da biomassa que se encontrava nas pilhas ao longo do tempo e a influência do tratamento por lixiviação, tipo de corte e biodegradação, os resultados foram agrupados em conjuntos que têm mais interesse em discutir neste estudo, o caso do teor médio em cinzas nos “Verdes”, “Castanhos” e “Castanhos+Verdes” das pilhas I e III. Depois analisou-se a variação do teor em cinzas em materiais específicos, como “caruma degradada”, “ramos de pinheiro degradado”, “pilha II – tojo” e “pilha IV – silva”. A Figura 31 representa essas variáveis e a sua evolução ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa na floresta.

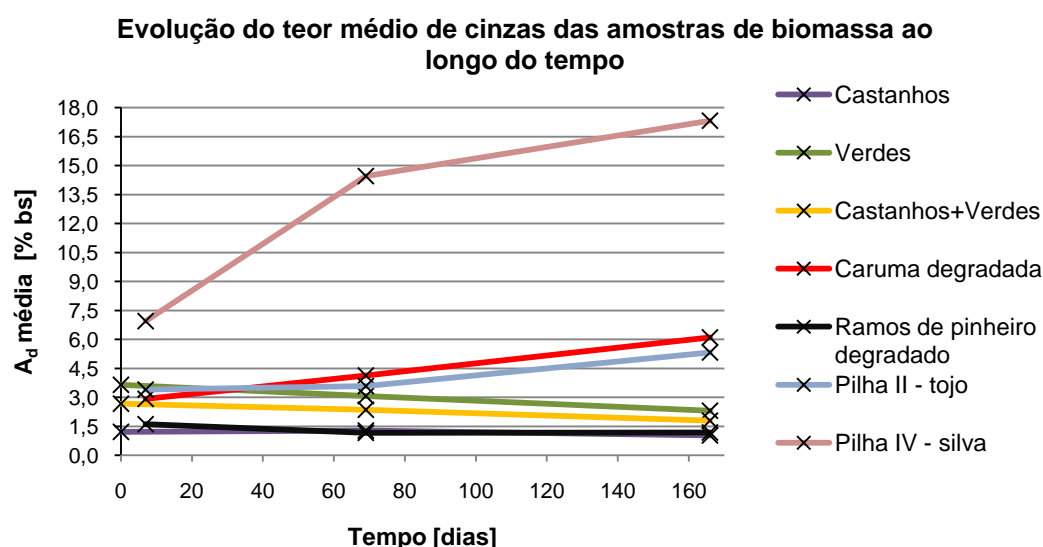


Figura 31 – Evolução do teor médio em cinzas da biomassa das pilhas, em % bs, durante o tempo de envelhecimento.

O teor médio de cinzas nos castanhos praticamente não variou ao longo do tempo de amostragem, mas o teor nos verdes é superior e decresce com o tempo. Os verdes inicialmente apresentavam 3,6% bs em cinzas e no fim do estudo o valor era de 2,3% bs, enquanto os castanhos apresentavam um teor médio de 1,2% bs durante os 166 dias de estudo. Assim, conclui-se que os verdes ostentam maior quantidade de matéria inorgânica por oposição aos castanhos. De modo geral, os “castanhos+verdes” que constituíam as pilhas inteiras I e III exibiram um ligeiro decréscimo ao longo das três amostragens, tendo sido 2,7, 2,4 e 1,8% bs na 1^a, 2^a e 3^a amostragem, respectivamente.

O decréscimo da quantidade de cinzas nas partes verdes está relacionada com a perda de material, como as folhas, agulhas e flores, durante o seu envelhecimento. Entre a 2^a e 3^a amostragem verificou-se que essas componentes das plantas foram as primeiras a secarem e a degradarem-se (corresponde também ao período de menor precipitação), acumulando-se na parte inferior da pilha, juntamente com o restante material em maior estado de decomposição. Por outro lado, a fracção castanha das plantas registou um valor sensivelmente constante ao longo do tempo, o que está relacionado com os tecidos velhos serem mais resistentes à decomposição e à perda de material por lixiviação.

Em relação à matéria degradada da pilha III, ambos os materiais manifestavam diferenças entre si, a caruma possuía teores de cinza mais elevados comparativamente com os ramos de pinheiro. A evolução do teor em cinzas dos ramos de pinheiro foi semelhante aos “castanhos” e a média global também é próxima da destes últimos, sendo o valor médio de

1,3% bs. Salienta-se também que, a quantidade de cinzas nos ramos degradados e na amostra da fracção castanha do pinheiro-bravo é semelhante. A caruma aumentou o seu teor em cinzas ao longo das três amostragens, partindo de 2,9% bs e atingindo os 6,1% bs no último dia de amostragem.

O aumento do teor em cinza na caruma degradada relaciona-se com o facto de esta estar misturada com o material verde que foi arrastado pela água da chuva e decomposto pela actividade biológica. As pequenas folhas e flores da urze, as folhas da esteva, silva, acácia e as flores do tojo foram as primeiras a serem perdidas e arrastadas para a parte da pilha junto ao solo, onde se acumularam juntamente com o material em maior estado de degradação. Os ramos de pinheiro, apesar de terem sofrido decomposição antes da sua introdução na pilha III, não sofreram grandes variações no teor de cinza, o que pode ser explicado pela sua relação com os tecidos mais velhos, portanto, mais difíceis de decompor e além disso, este material não sofreu perdas como os verdes.

A pilha destroçada IV é a que apresenta uma evolução crescente e distinta das restantes amostras analisadas. Esta regista um teor no final do estudo de 17,3% bs, um valor consideravelmente alto. A pilha II de tojo destroçado apresenta uma evolução semelhante á da caruma degradada, expressando uma média global de 3,5% bs entre a 1ª e a 2ª amostragem e atingindo os 5,3% bs na 3ª amostragem.

O aumento do teor em cinza nas amostras das pilhas destroçadas justifica-se com alguns acontecimentos que se observaram ao longo do trabalho de campo. Inicialmente, a biomassa foi destroçada e recolhida junto ao solo, aquando da montagem das pilhas II e IV. Por isso, a biomassa encontrava-se misturada com solo (do tipo arenoso) durante a construção das respectivas pilhas, sendo a pilha de silva (IV) a mais afectada e daí a maior quantidade de cinza. A pilha IV era a mais compacta e de maior densidade, apresentando plantas como a esteva, silva, acácia e, principalmente, as suas respectivas partes verdes completamente danificadas e em reduzida dimensão, misturadas com a areia do solo durante a sua recolha para a montagem desta pilha. Posteriormente, a quantidade de cinza nas pilhas destroçadas aumentou drasticamente até á 3ª amostragem, tendo-se verificado um maior aumento entre a 1ª e 2ª amostragem para a pilha IV. Este fenómeno por ser explicado pela predominância da actividade microbiológica no processo de decomposição.

Numa primeira fase, as bactérias e os fungos são os seres responsáveis pela biodegradação, daí o aumento do teor de cinza entre a 1ª e a 2ª amostragem, período no qual se registou um aumento da temperatura das pilhas destroçadas. Na fase de maturação, período correspondente entre a 2ª e 3ª amostragem, a temperatura decresce e verifica-se a

proliferação de oligoquetas (vermes). Estes seres vivos transportaram consigo solo que foi sendo misturado com a biomassa destróçada durante o processo, aumentando o teor de cinza da biomassa.

O teor de cinzas da biomassa recolhida em Talhadas para a fracção verde é, em média, de 2,3% bs e para a fracção castanha o valor médio é de 0,9% bs. Os resultados obtidos para estas cinco espécies são semelhantes aos valores médios em cinzas obtidos na 3ª amostragem da biomassa inteira, isto é, na 3ª amostragem das pilhas I e III os castanhos apresentavam 1,0% bs e os verdes 2,3% bs. A espécie *Cytisus striatus* foi a que apresentou um teor de cinza ligeiramente superior (3,5% bs para a fracção verde e 1,4% bs para a fracção castanha).

O tratamento da biomassa por lixiviação afecta também o teor de cinza presente nas plantas inteiras ou destróçadas das pilhas estudadas. A lixiviação causa a perda de material e o consequente arrastamento dos constituintes da biomassa, pós-corte, que são solúveis. O material vegetal é constituído por matéria orgânica (voláteis) e inorgânica (cinza), sendo a fracção orgânica a de maior quantidade, contudo, existem alguns constituintes orgânicos e inorgânicos que são facilmente solubilizados pela água da chuva em detrimento de outros. Se a quantidade de inorgânicos solúveis for superior à quantidade de orgânicos solúveis, então o teor de cinza da biomassa diminui, após corte. Contrariamente, se a quantidade de orgânicos solubilizados pela água é superior ao dos inorgânicos solúveis, então o teor de cinza tende a aumentar ou a permanecer constante nas plantas cortadas. Por outras palavras, num determinado espaço de tempo, a água da chuva remove mais facilmente a cinza (inorgânicos) por esta estar em menor percentagem relativamente aos voláteis.

Outro aspecto importante a realçar em relação à lixiviação é de que a água da chuva também contém elementos inorgânicos e orgânicos, podendo também contribuir para o aumento do teor em cinza da biomassa. Além disso, a água da chuva também é fundamental para o processo de respiração que os microrganismos e vermes realizam, apesar da matéria inorgânica ser inerte e não ser consumida durante o processo de compostagem (Gomes, 2001).

A diferença dos teores de inorgânicos nas diferentes espécies vegetais estudadas relaciona-se com o tipo de solo onde as plantas se desenvolveram, influenciando a nutrição mineral das plantas e do metabolismo característico de cada espécie vegetal. Como se concluiu pelos resultados obtidos, a fracção verde das plantas contém maior percentagem de matéria inorgânica, isto porque, as estruturas verdes encontram-se em desenvolvimento e possuem órgãos como os estomas nas folhas (responsáveis pelas trocas gasosas).

Os elementos minerais (como o N, P, S, K, Mg, Mn, Zn, Cu, Fe, etc), juntamente com a água, luz e CO₂, são essenciais ao crescimento e desenvolvimento das plantas. Nas estruturas jovens e folhas (partes verdes), a concentração desses minerais é maior, uma vez que são constituintes essenciais em membranas celulares e estão envolvidos na activação enzimática, regulação osmótica, transporte de electrões, sistema tampão do protoplasma e controle de permeabilidade, etc (Bonato *et al.*, 1998). Por esta razão, a quantidade de cinza presente na fracção verde das plantas é explicada pelo processo de nutrição das plantas e pela relação desses elementos com a função que desempenham ao nível da fisiologia vegetal.

O vento é também responsável pelo transporte de materiais, tanto orgânico como inorgânico (areia), e consequentemente, pelo aumento da quantidade de matéria inorgânica que é arrastada para as pilhas e misturada com a biomassa. Desta forma, o vento é outro factor determinante que influencia o teor de cinzas no material em estudo.

No Capítulo 4 apresentou-se as características das cinzas e os seus efeitos ao nível ambiental e técnico nos sistemas de combustão de biomassa. As cinzas contêm na sua maioria matéria inorgânica e uma pequena fracção orgânica resultante da combustão incompleta. As propriedades físicas e químicas das cinzas variam significativamente, dependendo de vários factores, como a localização geográfica, os processos industriais e da própria espécie vegetal em estudo. Por isso, aconselha-se que sejam realizadas análises físico-químicas às cinzas para posteriormente julgar o seu processo de valorização e/ou eliminação.

A qualidade das cinzas da biomassa, que são produzidas em sistemas de combustão industrial (centrais termoeléctricas a biomassa florestal), é afectada pela temperatura de combustão, qualidade do biocombustível (uma melhor qualidade da madeira, a nível de composição química, corresponde à ausência de metais pesados e baixos teores de enxofre, cloretos, azoto, etc), local de recolha da biomassa (é importante conhecer as características do solo, onde as plantas se desenvolveram) e pelo próprio processo e tecnologia de combustão. A presença de óxidos, metais pesados, azoto, enxofre, cloretos e de outros elementos tóxicos limita a aplicação das cinzas e causa problemas graves na saúde do meio ambiente e das populações locais, como foi apresentado no subcapítulo 3.4.

Dependendo da qualidade das cinzas, estas não devem entrar em contacto com águas superficiais e subterrâneas ou serem aplicadas no solo imediatamente antes de possíveis períodos de precipitação acentuada. Na aplicação da cinza nos solos como fertilizante deve-se ter o cuidado de não aplicar imediatamente antes do plantio ou do crescimento inicial da

planta, porque causaria condições de elevada concentração alcalina no solo a curto prazo, interferindo depois no desenvolvimento e crescimento vegetal (Risse, 2002).

De uma forma geral, a biomassa, quer seja parte verde ou castanha, apresenta teores de cinza menores que o carvão (40,00% bs). O teor de cinzas na parte castanha da madeira (casca) é de 1,20% bs (muito próximo do valor médio obtido para os “castanhos” neste trabalho experimental), enquanto a casca do eucalipto é de 19,00% bs (Parikh *et al.*, 2005). Esta diferença reside no facto da casca de eucalipto incluir também tecidos condutores (fracção verde) que possuem uma grande área de distribuição nos troncos do eucalipto, ao contrário do pinheiro em que a casca inclui apenas os tecidos mais velhos, ricos em celulose e hemicelulose. Portanto, os resultados obtidos, em relação aos teores de cinza na biomassa, estão de acordo com os valores provenientes da literatura.

Em suma, o factor que mais influencia o teor de cinza nas amostras pós-corte de biomassa inteira é a precipitação. O efeito lixiviante da água da chuva nas pilhas permite a remoção da matéria inorgânica, melhorando assim o processo de valorização energética por combustão ou gaseificação da biomassa. O pré-tratamento da biomassa por lixiviação é vantajoso nesta situação e também na reciclagem de nutrientes na área de recolha, apesar de contribuir para o aumento da humidade da biomassa (que pode ser atenuado através da secagem em coberto ou forçada). Como foi referido anteriormente, caso a composição química da biomassa ou de qualquer outro combustível sólido apresente concentrações de determinados elementos bastante significativas, então a lixiviação é um processo que contribuirá para um melhoramento da qualidade do combustível. Contudo, nesta situação convém a lixiviação ser realizada numa área em que se consiga recolher e escoar o lixiviado produzido para uma estação de tratamento de efluentes líquidos, para evitar a contaminação do solo e de recursos hídricos.

A biodegradação também influencia a quantidade de cinza presente na biomassa, principalmente na biomassa destrozada, onde a decomposição foi mais significativa. Este processo levou a um aumento do teor de cinza na biomassa das pilhas destrozadas, por razões já discutidas anteriormente. Por isso, a biodegradação é um processo que não é aconselhável para o pré-tratamento da biomassa florestal, pois a biomassa perde carbono por oxidação e aumenta o teor de cinza, diminuindo o poder calorífico e, consequentemente, a qualidade da biomassa para aproveitamento energético.

O conhecimento do teor de cinza também é importante, para além do teor de humidade, pois permite converter os resultados relativos ao poder calorífico numa base seca sem cinza

(bssc), eliminando a interferência da humidade total e das cinzas e facilitando a comparação dos resultados para diferentes amostras de biomassa.

6.2.2.3 Poder calorífico

A avaliação do poder calorífico das espécies arbustivas é o objectivo principal deste trabalho, avaliando paralelamente o efeito do tratamento que as pilhas de biomassa tiveram ao longo do tempo de envelhecimento. O poder calorífico é um parâmetro físico que se caracteriza pela quantidade de energia libertada, após combustão da biomassa, por unidade de massa de combustível.

Como foi referido no subcapítulo 4.4.4, o poder calorífico subdivide-se em inferior e superior. Ambos se distinguem pelo estado físico da água que se forma na queima da biomassa, estando o superior relacionado com a água condensada (líquido) e o inferior na forma de vapor de água (gás). A energia libertada na condensação da água explica a diferença entre os valores de PCS e PCI. Ao nível de uma central termoelétrica, o PCI é o parâmetro que tem maior interesse, tendo em conta que, no efluente gasoso proveniente da combustão, a condensação do vapor deve ser sempre evitada, de modo a prevenir situações de corrosão, formação de ácidos, entupimentos e desgaste dos permutadores de calor, tubagens e sistemas de tratamento do efluente gasoso. Por estas razões, o PCI é fundamental para o dimensionamento e planta da central, bem como na escolha do equipamento adequado para o combustível em causa. Além disso, o PCI do biocombustível permite estimar a eficiência da central, ou seja, a eficiência de conversão da energia contida na biomassa em energia eléctrica.

O PCS foi determinado por queima das amostras de biomassa recolhidas nas três amostragens em Vilamar, à pressão de 20 bar e volume de oxigénio constante, numa bomba calorimétrica isotérmica. A bomba foi calibrada com pellets de ácido benzóico de massa 0,5 g aproximadamente, estando os resultados da calibração apresentados na Tabela 35 do Anexo E.1. A determinação do PCS baseou-se na diferença de temperatura, medida através de oito sensores, que a combustão completa da biomassa seca originou. Assim, toda a matéria orgânica presente na biomassa foi completamente gaseificada e o vapor de água condensado, libertando uma determinada quantidade de energia. As medições da temperatura foram efectuadas antes, durante e após a queima, para anular o efeito da transferência de calor externo. Os resultados relativos ao PCS das diferentes amostras de biomassa estão discriminados na Tabela 25 do Anexo D.9 e a sua representação gráfica na Figura 32.

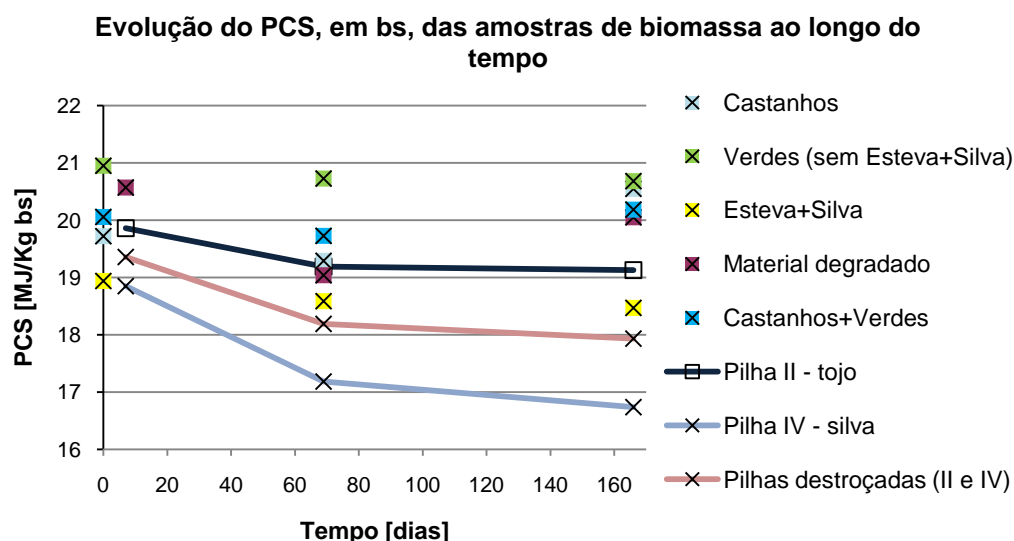


Figura 32 – Evolução do PCS, em MJ/Kg bs, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.

Os resultados relativos ao PCS da biomassa em análise estão em consonância com a gama de valores apresentados na revisão bibliográfica (subcapítulo 4.4.4). O PCS das amostras de biomassa inteira analisadas situa-se na gama de 18,5 a 21 MJ/Kg bs e o da literatura no intervalo de 18 a 21 MJ/Kg bs. Assim, o PCI, em base seca, corresponde a cerca de 92% do PCS das amostras de biomassa inteira. Por outro lado, o PCS da biomassa destroçada encontra-se na gama de 16,5 a 20 MJ/Kg bs, apresentando a mesma relação entre o PCI_{bs} e o PCS da biomassa inteira (92%). Pela observação do gráfico da Figura 32, constata-se que a variação do PCS da biomassa inteira ao longo do tempo de envelhecimento foi inferior a 5%, enquanto na biomassa destroçada a variação foi praticamente o dobro da anterior.

Tal como foi referido no subcapítulo 4.4.4, o PCS mantém-se praticamente constante ao longo do tempo, sendo pouco influenciado pela humidade da biomassa. Por essa razão, o PCI é o parâmetro que mais se adequa ao estudo do efeito do envelhecimento sobre o poder calorífico da biomassa. Assim, determinou-se o PCI a partir do PCS e representou-se graficamente para as diferentes bases, de modo a avaliar o efeito de diversos processos naturais que ocorreram durante o envelhecimento da biomassa na floresta.

A conversão dos resultados do PCS das amostras de biomassa para o PCI na base seca, base seca sem cinza e base tal e qual, foram calculados a partir das equações 13, 14 e 15, respectivamente, do subcapítulo 5.2.7.4. O cálculo do PCI em btq teve por base o teor de humidade total das amostras determinado anteriormente e o teor de cinza, também determinado antecipadamente, foi usado na conversão do PCI em base seca para a base

seca sem cinza. O cálculo do PCI na base seca teve por base o teor de hidrogénio (6,2% bs) e o calor latente de vaporização da água a 25 °C (2,4418 MJ/Kg). Os resultados encontram-se representados na Tabela 25 do Anexo D.9.

A evolução do PCI da biomassa ao longo do tempo, nas diferentes bases, foi avaliada através do agrupamento dos resultados em conjuntos médios que têm importância em discutir e aferir sobre a influência do clima, do tipo de corte e da biodegradação sobre o envelhecimento da biomassa. Em relação ao parâmetro que será discutido, os conjuntos médios estudados foram os “Castanhos”, “Verdes (sem Esteva+Silva)”, “Esteva+Silva”, “Castanhos+Verdes”, “Material degradado” e “Pilhas destroçadas (II e IV)”. As pilhas destroçadas também foram avaliadas de forma distinta em “Pilha II – tojo” e “Pilha IV – silva”. As Figuras 33, 34 e 35 representam essas variáveis e a sua evolução ao longo dos 166 dias de envelhecimento da biomassa no campo para as diferentes bases.

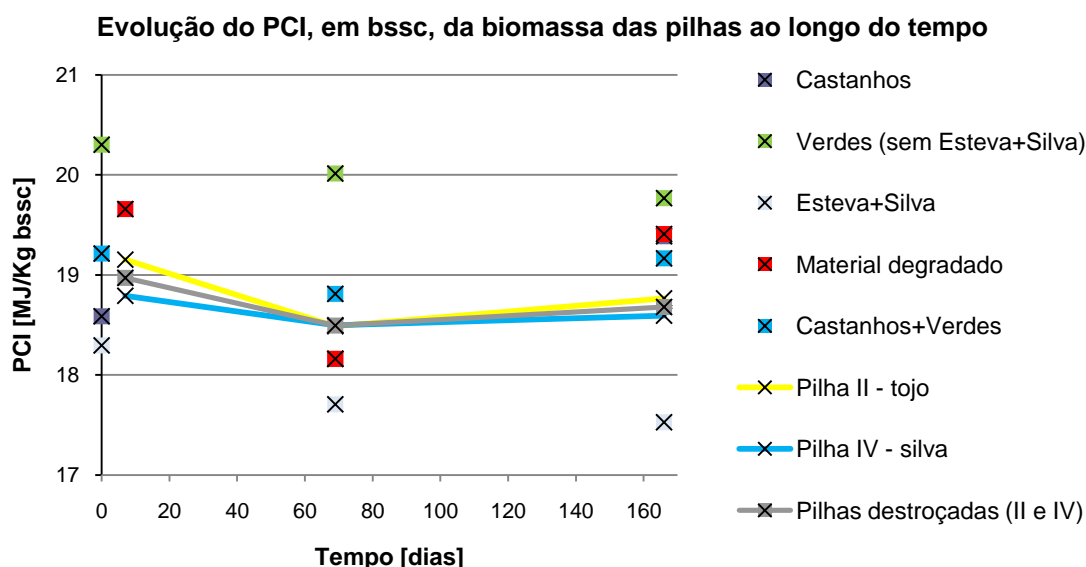


Figura 33 – Evolução do PCI, em MJ/Kg bssc, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.

A análise do gráfico da Figura 33 permite concluir que, o PCI da biomassa está dentro da gama de 17,5 a 20,5 MJ/Kg bssc nos 166 dias de estudo em que a biomassa envelheceu nas pilhas. Este gráfico permite avaliar o efeito da biodegradação no PCI da biomassa ao longo do tempo, não havendo interferência da humidade e cinza. De um modo geral, os materiais comportaram-se do mesmo modo, isto é, o PCI diminuiu entre a 1ª e a 2ª amostragem e depois aumentou até à 3ª amostragem, com a excepção da “esteva+silva” e dos “verdes (sem esteva+silva)”.

Nas fracções castanhas da acácia, tojo, pinheiro e urze retiradas das pilhas inteiras I e III, o PCI diminuiu entre a 1ª e a 2ª amostragem de 18,5854 para 18,1612 MJ/Kg bssc, respectivamente. Posteriormente, o PCI aumentou atingindo os 19,3861 MJ/Kg bssc na 3ª amostragem. As fracções verdes da biomassa referida anteriormente (excluindo a esteva e silva) apresentaram valores superiores às respectivas partes castanhas, sendo 20,3022, 20,0140 e 19,7664 MJ/Kg bssc na 1ª, 2ª e 3ª amostragem, respectivamente. Comparativamente com os restantes conjuntos estudados, os verdes destas espécies são os que registaram maior PCI.

Na Figura 33 verifica-se uma diminuição de 2,6% do PCI da fracção verde do tojo, urze, acácia e pinheiro entre o início e o final do estudo. A “esteva+silva” foi o conjunto que representou um PCI médio bastante inferior a todos os outros. Ao longo das três amostragens, a esteva e a silva registaram uma média de 18,2945, 17,7067 e 17,5268 MJ/Kg bssc, havendo portanto, uma diminuição de 4,2% entre a 1ª e a 3ª amostragem.

Incluindo a biomassa da pilha I e III, partes verdes e castanhas, a média obtida para a 1ª, 2ª e 3ª amostragem foi de 19,2139, 18,8114 e 19,1664 MJ/Kg bssc, respectivamente (nestas médias inclui todas as plantas inteiras, excluindo o material degradado). Apesar do PCI dos verdes diminuir entre a 2ª e 3ª amostragem, o conjunto médio de “castanhos+verdes” aumentou no mesmo período. Esta situação aconteceu devida aos “castanhos” aumentarem o seu PCI no referido período.

Em suma, as variações do PCI em base seca sem cinza foram inferiores a 5%, ou seja, pouco significantes, logo, não se pode interpretar a variação dos resultados de forma tão precisa. A biodegradação era o único tipo de tratamento que poderia ser avaliado nesta análise sem interferência da lixiviação e cinza.

De um modo geral, o envelhecimento da biomassa na floresta não alterou significativamente o PCI. Por outras palavras, a decomposição biológica que ocorreu nas pilhas de biomassa não foi suficientemente intensa para alterar o nível de oxidação do carbono e consequentemente do PCI.

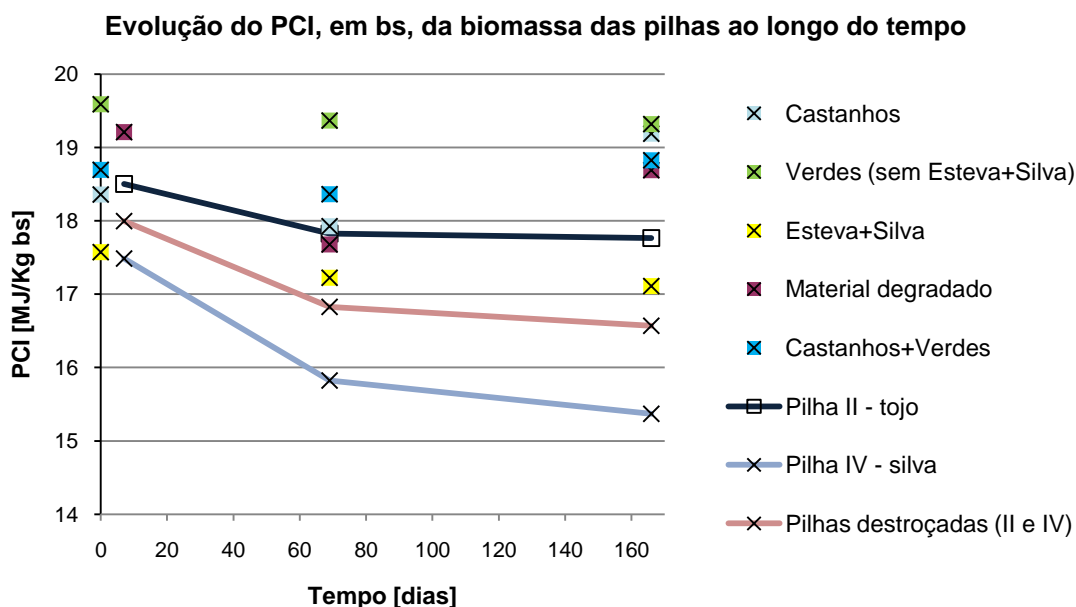


Figura 34 – Evolução do PCI, em MJ/Kg bs, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.

A partir da observação do gráfico da Figura 34 pode-se concluir que, o PCI da biomassa destroçada variou dentro da gama de 15 a 18,5 MJ/Kg bs durante o tempo de envelhecimento nas pilhas, enquanto a variação na biomassa inteira foi de 17 a 19,5 MJ/Kg bs. Este gráfico permite avaliar o efeito do teor de cinza na biomassa, o qual se pode observar que as pilhas destroçadas foram as que sofreram maior redução do PCI. Este fenómeno está relacionado com os elevados teores de cinza verificados na biomassa destroçada em comparação com o restante material, como foi discutido no subcapítulo anterior. De grosso modo, a biomassa inteira das pilhas I e III apresentaram variações relativamente ao PCI, em bssc, inferiores a 5%, enquanto as pilhas destroçadas apresentam variações entre 5 a 12%. Portanto, como o teor de cinza na biomassa das pilhas inteiras manteve-se constante ou diminuiu ligeiramente ao longo do tempo, o PCI, em bs, não alterou significativamente. Assim, o PCI não foi muito influenciado pelos teores de cinza deste material, pois a percentagem de cinza é muito baixa em comparação com a mistura destroçada.

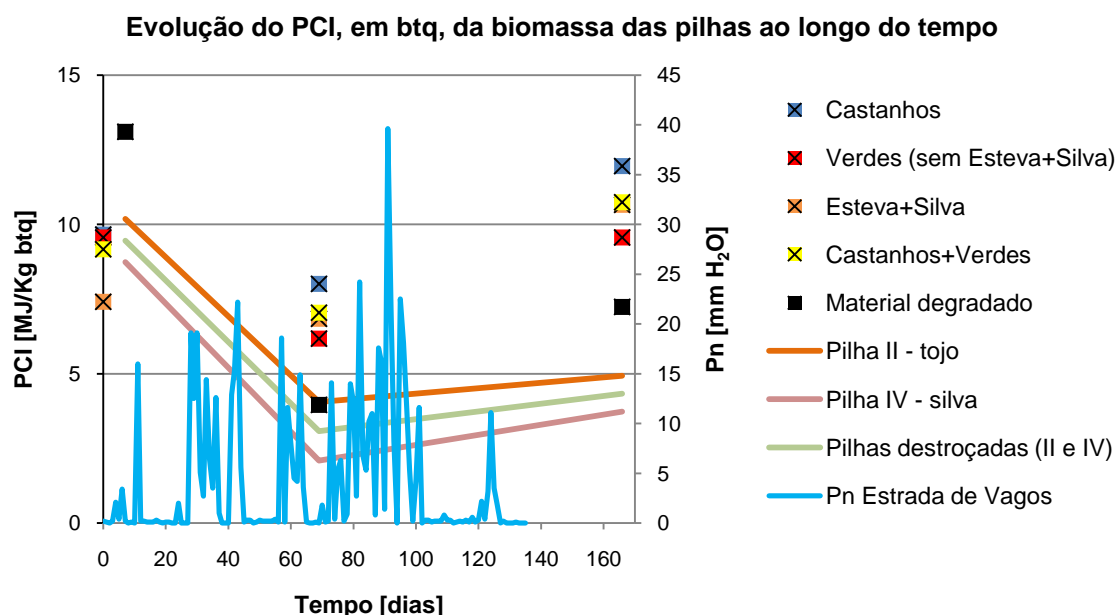


Figura 35 – Evolução do PCI, em MJ/Kg btq, da biomassa das pilhas durante o tempo de envelhecimento.

O gráfico da Figura 35 evidencia o efeito da humidade da biomassa sobre o PCI ao longo do tempo de envelhecimento. Nitidamente, o PCI está fortemente dependente da humidade das amostras, como se tinha discutido nos fundamentos teóricos do Capítulo 4. A gama de PCI desceu drasticamente em comparação com a base seca e a base seca sem cinza, estando na ordem de 2,5 a 14 MJ/Kg btq. Desta forma, torna-se evidente o efeito negativo da humidade sobre o PCI da biomassa, por isso, a secagem prévia deste material é sempre vantajosa neste sentido.

O PCI diminui entre a 1ª e a 2ª amostragem devido à elevada precipitação dos meses de Novembro, Dezembro e Janeiro, havendo um curto período de precipitação intensa imediatamente após a 2ª amostragem, aumentando a humidade da biomassa. Entre a 2ª e a 3ª amostragem, o PCI aumenta consideravelmente devido ao aumento da temperatura ambiente e dos meses secos de Março e Abril.

As pilhas destroçadas II e IV foram as que aumentaram ligeiramente o PCI entre os dois últimos momentos de amostragem. Contudo, a precipitação que ocorreu entre a 1ª e a 2ª amostragem fez com que o PCI reduzisse para valores inferiores aos da biomassa das pilhas inteiras. Estes resultados sugerem que devido à elevada compactação e mistura da biomassa destroçada, as pilhas II e IV possuem uma capacidade de absorver maior quantidade de água. Por esta razão, no final do estudo, a água que a biomassa destroçada contém é de difícil remoção, pois existe uma menor quantidade de poros nestas pilhas, por onde o ar

atmosférico mais quente pode circular. Em contraposição, as pilhas inteiras I e III apresentavam maior número de poros devido à biomassa ser inteira, possibilitando uma maior circulação do ar, logo, uma secagem mais rápida.

Relativamente às cinco espécies recolhidas na localidade de Talhadas, a fracção verde da *Erica australis* foi a que apresentou maior PCI, 22,8 MJ/Kg bs, comparativamente com as restantes amostras, inclusive a biomassa das pilhas. De grosso modo, o PCI da biomassa das pilhas e das outras espécies está dentro da gama de 17 a 20,5 MJ/Kg bs.

De acordo com a discussão dos resultados do teor em matéria volátil, apresentados no subcapítulo 6.2.1, a biomassa verde apresenta uma composição fibrosa diferente dos castanhos. A partir desta análise, torna-se possível interpretar as diferenças de PCI entre os verdes e castanhos.

Os verdes, correspondendo aos tecidos mais jovens e folhas, possuem maior quantidade de lenhina e de outros componentes, como os extractivos, do que os castanhos. A lenhina possui o dobro do poder calorífico da celulose e está associada às paredes das células vegetais, conferindo rigidez, impermeabilidade e resistência a factores externos. As partes mais jovens das plantas necessitam em maior quantidade desta fibra, de forma a proteger estes tecidos mais frágeis da acção de insectos, fungos e outros seres vivos e também de choques mecânicos externos. Os castanhos, correspondendo aos tecidos mais velhos, são constituídos maioritariamente por celulose e hemicelulose. Por estas razões apontadas, a fracção verde da biomassa exibiu valores de poder calorífico mais altos em relação aos castanhos.

Os extractivos encontram-se em maior percentagem nos verdes. Estes incluem as resinas e terpenos, ou seja, compostos orgânicos voláteis com maior poder calorífico do que a celulose, por isso, o poder calorífico destes também é um importante contributo para o maior PCI dos verdes. Por exemplo, as agulhas de pinheiro recolhidas na floresta são ricas em resina.

A tabela seguinte compara os resultados obtidos do PCS, para as amostras de biomassa da 1ª amostragem, através de duas fontes: por bomba calorimétrica e a outra por intermédio de cálculo através da fórmula empírica de Parikh (Equação 12).

Tabela 13: Desvio entre os resultados do PCS obtidos através da bomba calorimétrica e correlação empírica de Parikh para a 1ª amostragem.

Amostras	PCS [MJ/Kg bs]	PCS _{Parikh} [MJ/Kg bs]	desvio [%]
BUC1-i	19,5937	18,6137	5,0
BUV1-i	21,3841	18,7493	12,3
BAC1-iii	18,6857	18,7298	0,2
BAV1-iii	21,2039	18,7374	11,6
BSV1-iii	18,8235	18,8089	0,1
BEV1-iii	19,0481	19,1081	0,3
BTV1-i	20,3214	18,7555	7,7
BTC1-i	20,1040	19,0205	5,4
BPV1-iii	20,8901	19,0868	8,6
BPC1-iii	20,5041	19,1003	6,8
BD1-ii	19,8628	18,6894	5,9
BD1-iv	18,8495	18,0867	4,0
BW1-iii	20,1753	19,3355	4,2
BC1-iii	20,9687	18,7857	10,4

Parikh *et al.* (2005) obteve uma expressão matemática que permite calcular o PCS a partir da análise imediata de diversos combustíveis sólidos. Os desvios absolutos calculados através da Equação 20 estão representados na Tabela 13, os quais demonstram variações superiores a 5% em alguns casos. Se analisarmos a média do PCS de Parikh (18,8291 MJ/Kg bs) com o PCS calorimétrico (20,0296 MJ/Kg bs) verificamos que, a correlação de Parikh fornece uma estimativa por defeito do PCS da biomassa. Esta correlação poderia ser melhorada, se fosse baseada na análise imediata de biomassa lenho-celulósica e não de outros materiais como o carvão, RSU, espécies vegetais de PCS muito baixo, etc. Desta forma, a variabilidade dos dados seria menor e, caso não fosse contabilizada a análise imediata de biomassa de baixo PCS, o resultado empírico seria mais próximo dos resultados obtidos neste trabalho de investigação.

$$desvio = \frac{|PCS - PCS_{Parikh}|}{PCS} \times 100 \quad \text{Equação 20}$$

6.2.2.4 Concentração de elementos solúveis e totais da biomassa

A qualidade do biocombustível depende da quantidade e do tipo de elementos químicos presentes (como o Cl, Ca, Mg, Na e K) e da facilidade de remoção destes constituintes na fase de pré-tratamento. Deste modo, a técnica por lixiviação é vantajosa no sentido de permitir a mobilização de nutrientes solúveis para o solo da floresta, mantendo por conseguinte, o ciclo natural dos nutrientes essenciais ao rejuvenescimento e crescimento

vegetal. Assim, os problemas associados à composição química da biomassa (fusão de cinzas e formação de escórias, corrosão e incrustações em permutadores de calor, tubagens, fornalha e turbinas, bem como as emissões tóxicas e poluentes) serão mitigados, melhorando desta forma, os processos de combustão ou gaseificação de uma central de valorização energética a biomassa florestal.

Os resultados relativos à determinação da concentração de matéria inorgânica solúvel e total presente na biomassa são discutidos nos subcapítulos seguintes para cada elemento, relacionando os resultados obtidos ao longo do tempo com os diferentes tratamentos que a biomassa sofreu durante o seu processo de envelhecimento, em condições naturais, na floresta.

A) Cloreto

A concentração de cloreto nas amostras de biomassa e padrões foi determinada através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto, após a extracção do cloreto e de outros elementos solúveis presentes na biomassa por aquecimento a 120 °C do meio aquoso na autoclave.

A partir de uma gama de padrões de concentração 10, 100 e 1000 mg Cl/L foi possível a construção de um gráfico que relaciona a diferença de potencial (mV) medida nos padrões em função do logaritmo da concentração. A partir da representação gráfica dos resultados obtidos, que constam na Tabela 36 do Anexo E.2, foi possível efectuar a regressão linear e determinar a recta de calibração, como se pode observar pelas Figuras 60 e 61 do Anexo E.2. Os coeficientes de correlação (R^2) das duas rectas de calibração foram muito próximos de 1, o que demonstra uma boa correlação entre os dados e as rectas.

Em termos de controlo da qualidade analítica, o padrão de 335,7 ppm Cl que foi lido com o eléctrodo selectivo registou um erro de 2,9 e 3,4% para a 1ª e 2ª calibração respectivamente, o qual é aceitável (inferior a 5%). De um modo geral, os potenciais registados nos brancos (água da chuva) das três amostragens foi bastante superior ao das amostras, o que significa uma concentração de cloreto bastante inferior (na ordem de 1 mg Cl/L) ao padrão de menor concentração (10 mg Cl/L). Os resultados estão representados na Tabela 37 do Anexo E.2.

Os resultados obtidos em relação à concentração e teor de cloreto presente nas amostras de biomassa das três amostragens, em ppm bs e % bs respectivamente, estão discriminados na Tabela 26 do Anexo D.10. Com o intuito de auxiliar a interpretação e leitura da evolução do teor de cloreto presente na biomassa, os resultados obtidos foram convertidos em

percentagem mássica (na base seca) através da Equação 19 e representados graficamente nas Figuras 36 e 37.

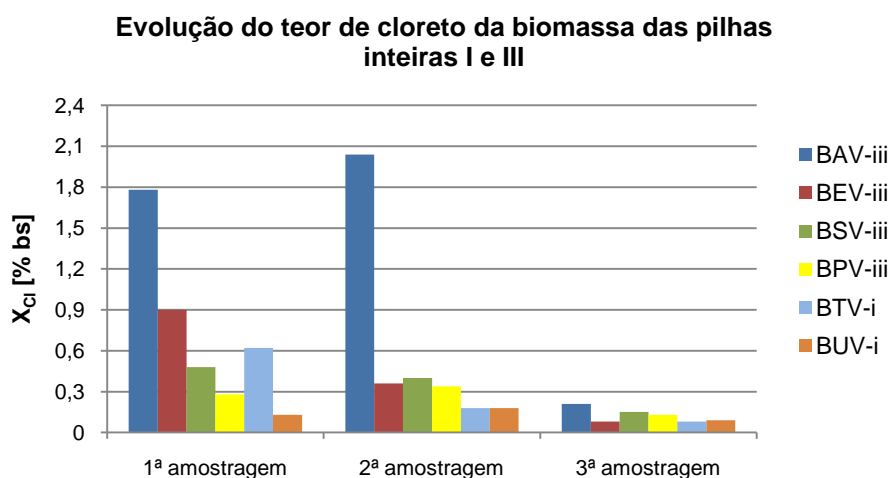


Figura 36 – Evolução do teor de cloreto solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III durante o tempo de envelhecimento.

Na análise da Figura 36 é evidente o elevado teor de cloreto presente na acácia verde da 1ª e 2ª amostragem, havendo de seguida uma redução bastante significativa até à 3ª amostragem (entre a 2ª e a 3ª amostragem, a acácia perdeu cerca de 90% de cloreto). A esteva é outra espécie em que o teor de cloreto decresceu significativamente de 0,9 para 0,08% bs na 1ª e 3ª amostragem, respectivamente. A fracção verde do tojo da pilha I também registou um decréscimo de 0,62 para 0,08% bs na 1ª e 3ª amostragem, respectivamente.

A urze verde da pilha I apresentou uma variação pouco significativa ao longo das três amostragens, sendo os teores de cloreto semelhantes ao do tojo verde da mesma pilha na 2ª e 3ª amostragem. O teor de cloreto presente na silva da pilha III decresceu com o tempo, registando uma diminuição entre a 1ª e a 3ª amostragem de 69%. Por fim, a fracção verde do pinheiro-bravo da pilha III apresentou um decréscimo do teor de cloreto de 0,34 para 0,13% bs entre a 2ª e a 3ª amostragem (diferença de 62%).

De um modo geral, as fracções verdes das plantas das pilhas inteiras apresentaram uma significativa redução do teor de cloreto, exibindo na 3ª amostragem uma percentagem mássica igual ou inferior a 0,2% bs. Este facto pode ser explicado graças à lixiviação que a biomassa esteve sujeita durante o seu processo de envelhecimento ao longo dos 166 dias na floresta e à perda de folhas, espinhos, flores e agulhas, principalmente no período compreendido entre a 2ª e a 3ª amostragem. Nesse mesmo período houve um curto período, imediatamente a seguir à 2ª amostragem, em que se registou uma intensa precipitação. Estes

resultados estão de acordo com a revisão bibliográfica realizada no subcapítulo 4.2.1, onde a remoção de cloreto pode ser superior a 90%, mostrando a elevada solubilidade deste elemento em meio aquoso.

Em relação à acácia, a elevada concentração de cloreto, que se manteve entre a 1ª e a 2ª amostragem, destaca-se das restantes concentrações registadas para a biomassa das pilhas I e III. Os teores registados nesses momentos de amostragem da acácia são muito altos e podem ter sido afectados por erro experimental. No entanto, os valores medidos nestas amostras foram confirmados por uma segunda leitura. No caso da 3ª amostragem, o teor determinado na acácia situa-se próximo da média das outras espécies (0,2% bs), isto porque, a acácia perdeu as suas folhas na totalidade durante o período compreendido entre a 2ª e a 3ª amostragem.

O cloreto é um elemento que se encontra maioritariamente nas partes verdes das plantas (Oliveira, 2008), uma vez que, este nutriente está directamente relacionado com os mecanismos de fotossíntese e transpiração das plantas. O cloreto surge nas plantas por absorção através da solução do solo, água da chuva, fertilizantes e por poluição atmosférica, por isso, normalmente as plantas manifestam sintomas de toxicidade. Contudo, este elemento assume funções importantes no metabolismo das espécies vegetais, nomeadamente na quebra da molécula de água durante o fluxo de electrões na fase fotoquímica da fotossíntese nas folhas, na regulação estomática e no estímulo da actividade da enzima ATPase do tonoplasto (Bonato *et al.*, 1998).

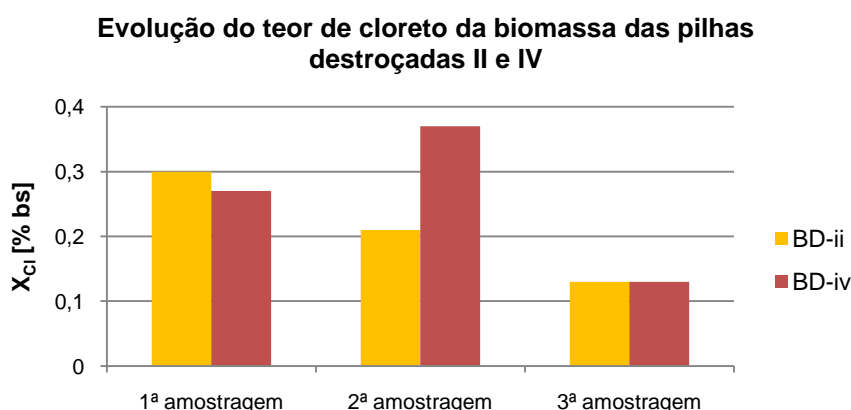


Figura 37 – Evolução do teor de cloreto solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas destróçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.

A observação da Figura 37 permite concluir que, as pilhas destróçadas apresentam baixos teores de cloreto, exibindo variações pouco significativas ao longo do tempo. Inicialmente, a

concentração de cloreto era semelhante nas duas pilhas e na 3ª amostragem chegam a ser coincidentes (0,13% bs). Na 3ª amostragem, a percentagem média de cloreto presente na biomassa das pilhas inteiras, 0,12% bs, é semelhante ao teor médio registado nas pilhas destroçadas. As pilhas II e IV foram inicialmente destroçadas e misturadas, perdendo grande parte dos verdes das plantas, por isso, a concentração de cloreto nestas pilhas é muito baixa comparativamente com a biomassa das pilhas I e III.

As fracções verdes das cinco espécies recolhidas em Talhadas exibem também baixas concentrações de cloreto, com a excepção da espécie *Cytisus striatus* (0,67% bs). As restantes espécies verdes registaram 0,46% bs para a *Erica australis*, 0,28% bs para a *Pterospartum tridentatum*, 0,20% bs para o *Ulex micranthus* e 0,17% bs para a *Erica arborea*.

Dada a proximidade do mar, o vento é também uma variável ambiental que pode aumentar a deposição de sal marinho nas pilhas devido ao transporte de aerosol, que se acumula nas lacunas das pilhas de biomassa.

A eficiência de remoção de cloreto da biomassa por lixiviação é bastante elevada, reduzindo a presença deste elemento para cerca de 0,12% bs, o que demonstra a forte solubilidade em água. A perda de material verde por degradação biológica e secagem (e consequente queda e deposição na parte inferior das pilhas) são também factores que influenciam fortemente o decréscimo de nutrientes presentes na biomassa.

Numa perspectiva ambiental, a lixiviação da biomassa e o abandono das partes verdes das plantas no solo da floresta são técnicas que permitem reduzir os impactes resultantes da remoção da biomassa florestal residual da floresta, havendo desta forma a reciclagem de nutrientes para o solo.

Os cloretos (micronutrientes presentes na biomassa) são motivadores de problemas técnicos em instalações industriais de produção de energia, bem como ao nível de emissões gasosas tóxicas e nocivas. O Cl gaseifica quase completamente durante a combustão, formando HCl, Cl₂ e cloretos alcalinos.

A diminuição da temperatura dos gases de combustão, que provêm da queima da biomassa na caldeira, acarreta o problema da condensação de cloretos alcalinos e alcalino-terrosos na cinza volante ou nas superfícies dos permutadores de calor em sistemas de combustão ou gaseificação de biomassa. Cerca de 40 a 85% de cloreto presente no biocombustível ficará retido nas cinzas, dependendo da concentração de metais alcalinos (em especial, do sódio e potássio) e alcalino-terrosos e do tipo e eficiência da tecnologia de despoeiramento (Van Loo e Koppejan, 2003). A restante parte do cloreto presente na biomassa é gaseificada em HCl.

Assim, os cloretos e os seus compostos associados são uns dos principais causadores dos fenómenos de corrosão no equipamento de uma unidade industrial e de emissão de dioxinas e furanos policlorados, PCDD/F.

Os mesmos autores (Van Loo e Koppejan, 2003) referem que o cloro possui a função de catalisador, o que leva à oxidação dos permutadores de calor, mesmo quando a temperatura nas paredes dos tubos é baixa (100 a 150 °C).

B) Potássio

Após a extracção dos elementos solúveis da biomassa na autoclave a 120 °C, a concentração de potássio solúvel presente na biomassa e padrões foi determinada por espectrofotometria de emissão atómica a comprimento de onda de 466,5 nm (nanómetros). A determinação dos elementos totais partiu da digestão da biomassa em meio ácido para permitir a solubilização destes elementos e posterior quantificação.

Na determinação da concentração de potássio solúvel e total presente na biomassa, a primeira etapa consistiu na leitura da intensidade corrigida (intensidade corrigida com o branco da água acidificada para metais) para uma gama de padrões de concentração 0,25, 0,50, 1,00, 1,50, 2,00 e 3,00 mg K/L, os quais foram digeridos nas mesmas condições que as amostras de biomassa e brancos, e na representação gráfica dos resultados obtidos. Os resultados da calibração encontram-se na Tabela 38 do Anexo E.3. Nas Figuras 62, 63, 64 e 65 do Anexo E.3 estão representados os gráficos e os respectivos polinómios (de 2º grau) de calibração. De forma a facilitar o cálculo da concentração de potássio, os gráficos de calibração apresentam os eixos trocados, isto é, a concentração dos padrões é estabelecida no eixo das ordenadas e a intensidade medida no eixo das abcissas.

A regressão linear não se ajustava aos resultados obtidos nas quatro calibrações, por isso, houve a necessidade de correlacionar os dados através de uma regressão polinomial de 2º grau. Assim, os coeficientes de correlação entre o polinómio de 2º grau e os dados são muito próximos de 1, o que significa que os resultados obtidos ajustam-se perfeitamente ao respectivo polinómio.

Em relação ao controlo da qualidade analítica, a concentração determinada para os brancos, apresentada na Tabela 39 do Anexo E.3, é bastante baixa, o que demonstra a qualidade da água bidestilada usada na preparação das soluções. Contudo, a amostra BD1-iv apresentou uma concentração de potássio total inferior ao branco 1, logo este valor não é viável.

Os resultados obtidos em relação à concentração e teor de potássio presente nas amostras de biomassa das três amostragens, em ppm bs e % bs respectivamente, estão discriminados nas Tabelas 27 e 28 do Anexo D.11 para o potássio solúvel e para o potássio total respectivamente. De forma a compreender e a estabelecer comparações entre os resultados obtidos para o potássio solúvel e total ao longo do tempo de amostragem, os teores determinados foram representados graficamente em função das amostras de biomassa analisadas.

A figura seguinte mostra a variação dos teores de potássio solúvel e total da biomassa entre a 1ª e 3ª amostragem. Como a análise do potássio total da biomassa foi apenas restringida à 1ª e 3ª amostragem, os resultados dos solúveis (que foram analisados apenas para as partes verdes) foram comparados com as amostras das fracções verdes da biomassa para os mesmos momentos de amostragem. A variação da concentração de potássio solúvel entre a 1ª e a 2ª amostragem não é muito relevante, pelo que, torna-se mais lógico e compreensível a comparação e interpretação dos resultados para o primeiro e último dia de amostragem.

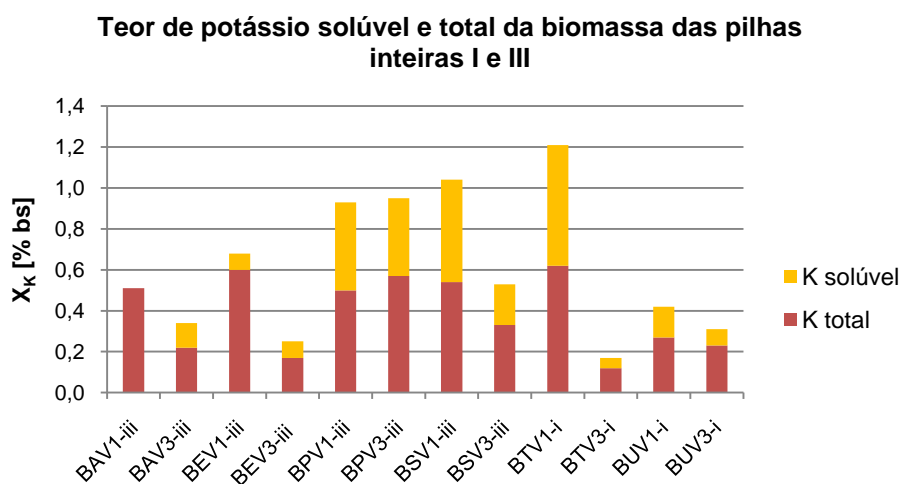


Figura 38 – Teor de potássio solúvel e total, em % bs, na biomassa verde das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.

Na análise do gráfico da Figura 38 conclui-se que, de um modo geral, o teor de potássio total das amostras verdes da biomassa diminuiu entre a 1ª e 3ª amostragem, bem como o teor de potássio solúvel. Estes resultados evidenciam o efeito da lixiviação na remoção deste elemento na biomassa verde e também a perda de material por biodegradação e secagem das flores e folhas das plantas. O teor de potássio total da biomassa é superior ao teor de potássio solúvel, com a excepção da acácia da 1ª amostragem. Portanto, o resultado da amostra BAV1-iii para o teor solúvel não é viável e, por isso, não se encontra representado na

Figura 38, podendo estar relacionado com alguma contaminação (por exemplo, o uso de material de vidro) durante a preparação e determinação da concentração de potássio.

Ao fim de 166 dias, o teor médio de potássio solúvel era de 0,15% bs para a biomassa verde das pilhas I e III, o que evidencia a elevada solubilidade do potássio. O tojo e a silva foram as espécies que registaram uma maior redução do teor de potássio solúvel entre as duas amostragens, sendo 92 e 60% respectivamente. A esteva apresenta uma redução de potássio total de 72%, apesar do teor de solúvel permanecer constante. Na urze e no pinheiro, a constituição de potássio total pouco variou. A fracção verde do tojo foi a que sofreu maior redução da concentração de potássio total, cerca de 81%, e solúvel, como se concluiu anteriormente.

O pinheiro, acácia, silva e tojo foram as plantas que evidenciaram maior percentagem de potássio solúvel nos verdes, ou seja, uma percentagem significativa da concentração de potássio total presente na biomassa é solúvel. Em média, cerca de 74% do potássio total presente na biomassa verde discutida anteriormente é susceptível de ser solubilizado e mobilizado em solução aquosa. Deste modo, a probabilidade de remoção de potássio da biomassa pós-corte por acção da água da chuva é muito maior. As partes verdes da acácia, esteva e urze expressam menor percentagem de potássio solúvel comparativamente com o potássio total, ou seja, 41% do potássio presente nesta biomassa é solúvel.

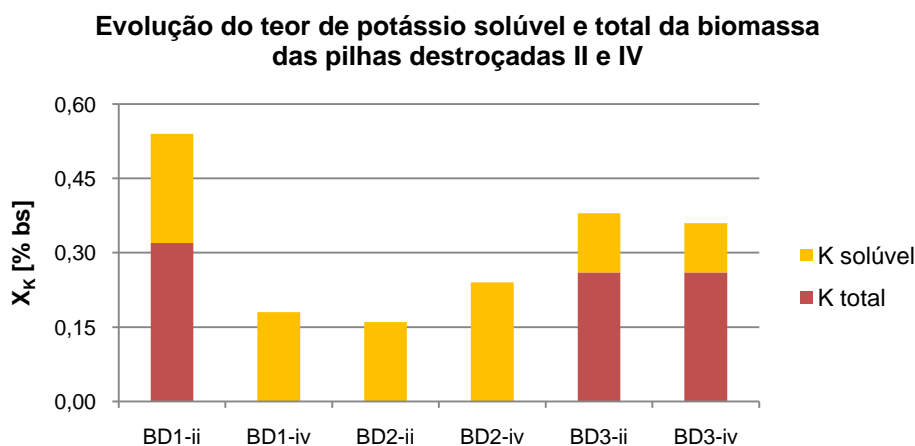


Figura 39 – Evolução do teor de potássio solúvel e total, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.

Como foi referido anteriormente, a concentração de potássio total presente na amostra BD1-iv não foi considerada válida, porque o resultado obtido foi inferior ao do branco, por isso, no gráfico da Figura 39 omitiu-se esse valor.

As pilhas II e IV possuem o mesmo teor de potássio total, 0,26% bs, na 3ª amostragem, como se pode observar pela Figura 39. Ambas as pilhas destroçadas apresentam teor de potássio solúvel médio de 0,2% bs entre a 1ª e a 2ª amostragem, enquanto na 3ª amostragem o teor médio é de 0,1% bs, ou seja, uma redução de 50%. Estes resultados evidenciam o efeito da lixiviação e da degradação biológica da biomassa na mobilização deste nutriente.

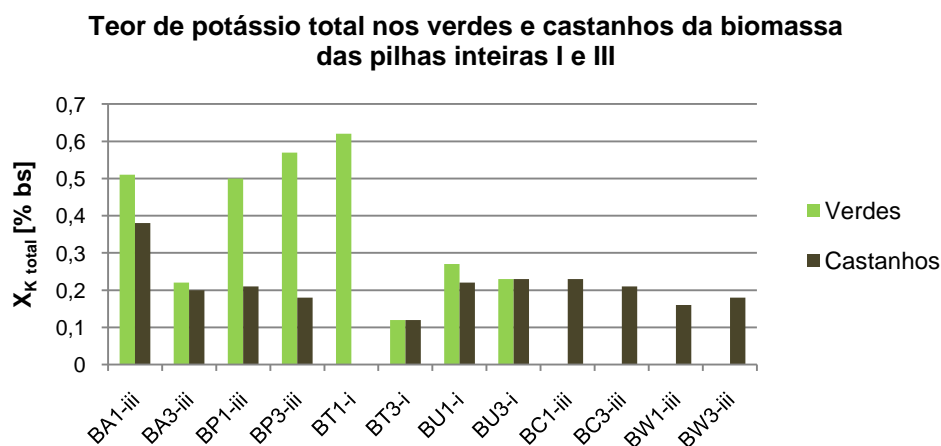


Figura 40 – Teor de potássio total, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.

As partes verdes das plantas apresentam concentrações de potássio bastante superiores às das partes castanhas, como se pode observar pela Figura 40. A concentração de potássio total na amostra BTC1-i é muito baixa (39,5 ppm bs) em comparação com a respectiva amostra da 3ª amostragem (1191,4 ppm bs) e com as outras amostras de castanhos, por essa razão, considerou-se desprezável esse valor. O teor de potássio total na matéria degradada (caruma e ramos de pinheiro) não variou significativamente entre a 1ª e a 3ª amostragem, sendo o teor médio de potássio na caruma e ramos de 0,22 e 0,17% bs respectivamente, o que demonstra que grande parte do potássio tinha sido removido antes do momento da primeira amostragem.

A urze e a acácia são as espécies que manifestam menor diferença entre as partes verdes e castanhas, enquanto no pinheiro se observa uma maior diferença. O pinheiro da 1ª e 3ª amostragem exibem uma diferença de teor de potássio total entre os verdes e castanhos de 0,29 e 0,39% bs, respectivamente.

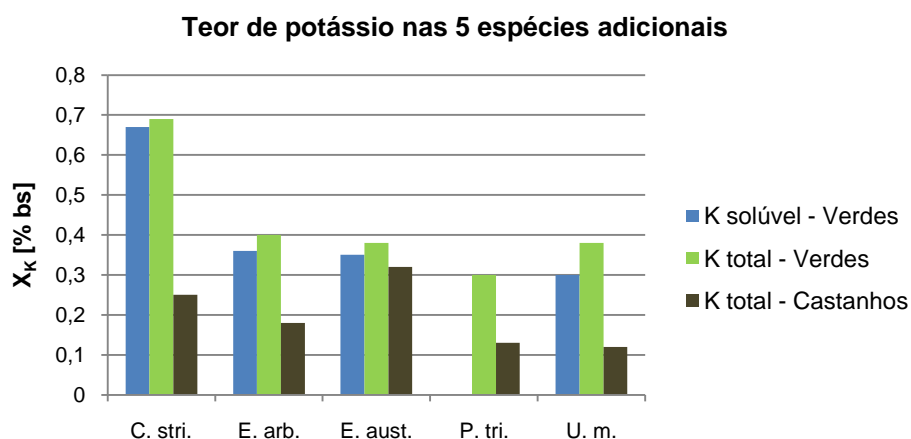


Figura 41 – Teor de potássio solúvel e total, em % bs, na biomassa recolhida na localidade de Talhadas.

Tal como se concluiu anteriormente para a biomassa estudada na localidade de Vilamar, as cinco espécies recolhidas em Talhadas apresentaram concentrações de potássio total superiores nas partes verdes do que nas castanhas (Figura 41). Relativamente ao teor de potássio solúvel, cerca de 90% do potássio total presentes nos verdes é solúvel, com a excepção da carqueja (*Pterospartum tridentatum*). Esta espécie registou um teor de potássio solúvel superior ao total nas partes verdes, por conseguinte, o resultado obtido para o potássio solúvel desta planta não deve ser considerado, daí a sua omissão no gráfico da Figura 40.

A *Cytisus striatus* foi a espécie que manifestou maior diferença de teor de potássio entre os verdes e castanhos, 0,44% bs, seguido do tojo *Ulex micranthus* (0,26% bs), da *Erica arborea* (0,22% bs), da carqueja (0,17% bs) e, por fim, a *Erica australis* (0,06% bs).

O potássio é um nutriente requerido em grande quantidade pelas plantas (macronutriente), sendo absorvido do solo e transportado sob a forma de ião monovalente (K^+). Este elemento é facilmente absorvido devido à sua elevada solubilidade e consequente mobilidade (Oliveira, 2007), contudo, a absorção é altamente selectiva, isto é, depende da concentração de outros metais (elevadas concentrações de cálcio no solo levam à redução da absorção de potássio pela planta).

As funções que o potássio desempenha nas plantas são a vários níveis, desde no estímulo da activação enzimática, na síntese proteica, influencia a fotossíntese e respiração (o K estimula a fixação de CO_2 e controla a abertura e fechamento dos estomas nas folhas), assume um papel importante na regulação osmótica, turgescência e crescimento celular e, por fim, na compensação de cargas para contrabalançar os aniões imóveis do citoplasma,

cloroplastos e também para aniões móveis presentes nos vacúolos do xilema e floema (Bonato *et al.*, 1998). A partir da importância que o potássio assume nos processos e mecanismos bioquímicos das plantas é possível prever a predominância deste elemento nas partes verdes das plantas, como nas folhas (onde ocorrem os fenômenos de fotossíntese e respiração) e partes em crescimento (onde os tecidos condutores estão em desenvolvimento). Assim, a elevada concentração de potássio na fração verde da biomassa, analisada neste estudo, é justificada pela importância deste cátion no metabolismo e processos fotossintéticos nas folhas e tecidos jovens das plantas.

A análise da concentração de potássio nos verdes e na biomassa destruída permitiu verificar que quase a totalidade do potássio presente na biomassa é solúvel, havendo um nítido decréscimo da concentração solúvel até ao 166º dia. Estes resultados estão de acordo com as conclusões obtidas em estudos anteriores, onde a elevada perda de potássio solúvel prende-se com a razão do cátion potássio livre não estar associado a compostos orgânicos estáveis e, por consequência, a elevada mobilidade em solução (Oliveira, 2007). Portanto, a lixiviação que as pilhas de biomassa sofreram durante o envelhecimento na floresta é o principal responsável pela remoção deste metal alcalino. A perda de material por decomposição e secagem rápida de constituintes de reduzidas dimensões, como as folhas e flores de urze, são outros factores que também devem ser tidos em consideração.

Ao contrário do cálcio e magnésio, o potássio diminui a temperatura de fusão das cinzas. Além disso, este elemento em combinação com o silício (Si) pode levar à formação de silicatos pouco fundentes nas cinzas volantes (partículas finas). O potássio e o sódio, bem como o cloreto e o enxofre, desempenham um papel importante na corrosão do equipamento de uma central que queima biomassa. Grande parte destes elementos são volatilizados durante a combustão, contudo, em condições de baixa temperatura (combustão incompleta) poderá ocorrer a condensação destes metais, causando diversos problemas. Os principais impactos estão intimamente correlacionados com a formação de depósitos na caldeira e permutadores, corrosão do equipamento e formação de finas partículas de cinza volante em suspensão nos gases de exaustão (aerossol), que são de difícil precipitação em despoeiradores, aumentando desta forma, o risco para o ambiente e saúde pública (Van Loo e Koppejan, 2003).

C) Sódio

Os processos de extração de sódio presente na biomassa dos diferentes momentos de amostragem foram análogos aos executados para o potássio. A partir do aquecimento das amostras em meio aquoso na autoclave e da digestão em meio ácido no banho-de-areia foi

possível extrair o sódio solúvel e total da biomassa, respectivamente. O método utilizado na determinação da concentração deste metal alcalino nas amostras, padrões e brancos foi por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 589,0 nm.

Inicialmente, preparou-se os padrões digeridos segundo o mesmo procedimento utilizado para as amostras e procedeu-se à leitura da absorvância no espectrofotómetro para concentrações de 0,125, 0,25, 0,5, 0,75, 1 e 1,5 mg Na/L (Tabela 40 do Anexo E.4). De seguida, determinou-se os polinómios de 2º grau para os resultados obtidos das quatro calibrações. As regressões polinomiais de calibração exibiram um coeficiente de correlação muito próximo de 1, logo, os polinómios de 2ª ordem são os que melhor se adaptam aos dados representados graficamente nas Figuras 66, 67, 68 e 69 do Anexo E.4 em detrimento da regressão linear.

A absorvância medida nos brancos utilizados na determinação de sódio solúvel (Tabela 41 do Anexo E.4) é baixa comparativamente com as amostras de igual factor de diluição, como se pode constatar pela Tabela 29 do Anexo D.12. Relativamente aos brancos utilizados na determinação de sódio total, a absorvância registada para a 1ª e 3ª amostragem é da ordem da que foi medida nas amostras (Tabela 30 do Anexo D.12), ou seja, as concentrações medidas nas amostras são semelhantes às dos brancos. Portanto, os resultados obtidos na análise de sódio total das amostras de biomassa devem ser desprezados. Com o intuito de identificar a origem do erro, verificou-se a qualidade dos reagentes (ácidos) utilizados e procedeu-se novamente à leitura da absorvância nos brancos, o qual se concluiu que não houve erro de medição da absorvância e os reagentes eram de extrema qualidade. A ilação que se pode retirar é de que ocorreu alguma contaminação durante a actividade laboratorial, que poderá ter sido motivada pelo uso de material de vidro, apesar do período de tempo de utilização ser inferior a 1 ou 2 dias, ou pela possível introdução ou queda de alguma substância no interior dos copos de digestão.

As concentrações, em ppm bs, e respectivos teores, em % bs, de sódio solúvel estão documentadas na Tabela 29 do Anexo D.12. Estes resultados foram interpretados graficamente através da comparação entre diferentes amostras de biomassa ao longo do tempo de estudo, como se pode observar pelas Figuras 42 e 43.

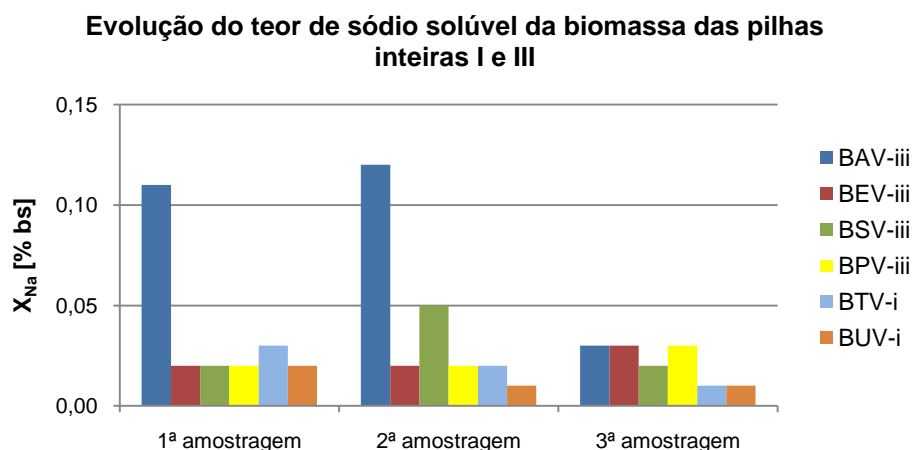


Figura 42 – Evolução do teor de sódio solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III durante o tempo de envelhecimento.

A Figura 42 mostra a evolução do teor de sódio solúvel presente na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª, 2ª e 3ª amostragem. Os resultados revelam que a concentração de sódio solúvel presente na biomassa é muito baixa, com a exceção da acácia. À semelhança das análises anteriores para o cloreto e potássio, os teores registados para a acácia da 1ª e 2ª amostragem devem ser analisados com prudência, porque destacam-se grandemente dos restantes resultados, não estando em coerência com o teor obtido na acácia da 3ª amostragem.

As amostras de biomassa das três amostragens apresentam uma média de 0,02% bs de sódio solúvel, o que demonstra que a concentração deste metal na biomassa é extremamente baixa, não variando significativamente ao longo do tempo de envelhecimento na floresta. De acordo com o estudo realizado por Oliveira (2008), não existe uma diferença muito grande de teor de sódio solúvel entre as partes verdes e castanhas da biomassa, sendo o teor nos verdes ligeiramente superior aos castanhos. Este metal alcalino é um nutriente móvel importante nas folhas das plantas (fracção verde), no que diz respeito á fotossíntese e regulação estomática.

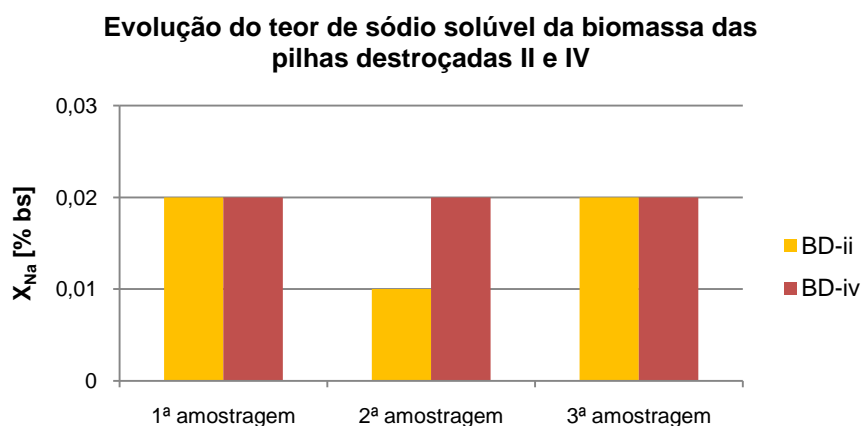


Figura 43 – Evolução do teor de sódio solúvel, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.

A conclusão que se retira da observação do gráfico da Figura 43 é que o teor de sódio solúvel da biomassa destroçada não variou ao longo do tempo de envelhecimento, apresentando um teor médio de 0,02% bs. Estes resultados são semelhantes aos obtidos para a biomassa das pilhas inteiras.

Em relação às outras cinco espécies analisadas externamente à área de estudo, o teor médio de sódio solúvel foi de 0,04% bs e a fracção verde da *Cytisus striatus* foi a que apresentou maior percentagem deste elemento, 0,06% bs.

A concentração de sódio total tipicamente presente na biomassa arbustiva, como o tojo, é idêntica à solúvel (Oliveira, 2007), isto é, o sódio é facilmente extraído das plantas por solubilização. Por efeito, a lixiviação é o método mais adequado à remoção deste metal da biomassa, diminuindo, deste modo, a probabilidade de ocorrência de problemas técnicos numa central termoelétrica a biomassa florestal (os problemas técnicos são coincidentes com os que foram discutidos no ponto anterior relativamente ao potássio). Contudo, nem as chuvadas que ocorreram entre a 1ª e a 2ª amostragem possibilitaram a remoção significativa deste nutriente, pois os teores são muitíssimo baixos.

D) Magnésio

À semelhança do procedimento realizado para a determinação da concentração dos elementos analisados anteriormente, a digestão das amostras em meio ácido a quente permitiu extrair na totalidade o magnésio da biomassa, possibilitando a comparação com a extracção de magnésio com água na autoclave.

O método que permitiu a leitura da absorvância dos padrões, amostras e brancos foi o de espectrofotometria de absorção atómica a comprimento de onda de 285,2 nm. As concentrações dos padrões utilizados na regressão polinomial de 2º grau foram de 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, e 1,5 mg Mg/L, sendo a absorvância medida no início e final da leitura das amostras. A partir destes resultados, apresentados na Tabela 42 do Anexo E.5, determinou-se a absorvância média e o polinómio de 2º grau. Assim, efectuou-se uma regressão polinomial de 2º grau para os solúveis e totais, como se pode observar nas Figuras 70 e 71 do Anexo E.5, respectivamente. Os coeficientes de correlação (próximos de 1) evidenciaram que a regressão polinomial determinada ajusta-se bem aos dados, ao contrário da regressão linear. Em todas as amostras, padrões e brancos adicionou-se uma solução de lantânio com o objectivo de eliminar a interferência de fosfatos, para permitir a disponibilidade do magnésio na forma atómica.

As concentrações dos brancos dos solúveis, que passaram pelas mesmas condições de extracção das amostras, foram praticamente nulas, como se pode constatar pela Tabela 43 do Anexo E.5. Quanto aos brancos dos totais, a amostra E. arb. C apresenta absorvância inferior ao branco 3 para o mesmo factor de diluição e a U. m. C registou uma absorvância semelhante ao referido branco, portanto, estas amostras devem ser desprezadas. As concentrações de magnésio solúvel e total das diferentes amostras estão discriminadas nas Tabelas 31 e 32 do Anexo D.13, respectivamente.

A figura seguinte mostra a variação dos teores de magnésio solúvel e total da biomassa entre a 1ª e 3ª amostragem. Como a análise de magnésio total da biomassa foi apenas restringida á 1ª e 3ª amostragem, os resultados dos solúveis (que foram analisados apenas para as partes verdes) foram comparados com as amostras das fracções verdes da biomassa para os mesmos momentos de amostragem. A variação da concentração de magnésio solúvel entre a 2ª e a 3ª amostragem não é significativa, pois o resultado obtido na 2ª amostragem é semelhante ao da 3ª amostragem, o que evidencia a rápida solubilização deste metal por lixiviação.

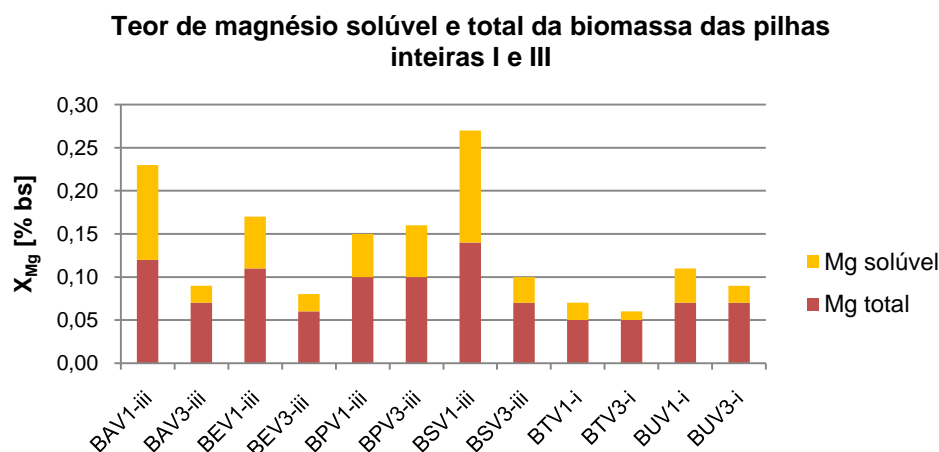


Figura 44 – Teor de magnésio solúvel e total, em % bs, na biomassa verde das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.

De grosso modo, o teor de magnésio solúvel diminuiu subitamente entre a 1ª e 3ª amostragem, com a exceção dos verdes do pinheiro, tojo e urze que se mantiveram quase constantes, como se pode observar pela Figura 44. Além disso, uma grande percentagem do magnésio total é solúvel, o que evidencia a solubilidade deste nutriente, contudo, a solubilidade deste elemento é menor que a do potássio e cloreto. Estes resultados demonstram a eficiência de remoção de magnésio por ação da água da chuva, bem como a perda de biomassa por biodegradação e secagem rápida inicial de alguns verdes (folhas e flores) durante o processo de envelhecimento na floresta. O teor de magnésio total não variou entre o início e o final do estudo, com a exceção da acácia, esteva e silva que perderam quase para metade o magnésio.

O pinheiro, tojo e urze foram as espécies em que não houve variação significativa entre os teores de magnésio solúvel da 1ª e 3ª amostragem, uma vez que, as concentrações deste elemento na biomassa são muito baixas, em média, 0,03% bs. Por conseguinte, o teor de magnésio total também não variou entre as duas amostragens dos verdes das referidas espécies. Em média entre as referidas amostragens, cerca de 55% do magnésio total do pinheiro verde é solúvel, enquanto, na urze verde é de 43% e no tojo verde é de 30%. O pinheiro verde é o que contém maior teor de magnésio total, 0,1% bs, de seguida, o tojo com 0,05% bs e por fim, a urze com 0,07% bs.

Os verdes da acácia, silva e esteva da pilha III foram os que registaram uma maior redução do teor de magnésio solúvel entre o início e o final do estudo, sendo de 82, 77 e 67%, respectivamente. No dia da 1ª amostragem, o teor de magnésio total era, em média, 0,12% bs e ao fim de 166 dias de envelhecimento, o teor médio era de 0,07% bs para as três

espécies, ou seja, 42% de redução. Estes resultados demonstram que grande parte do magnésio que constitui esta biomassa corresponde à fracção mais susceptível de ser solubilizada, daí as percentagens de remoção obtidas para este metal alcalino-terroso.

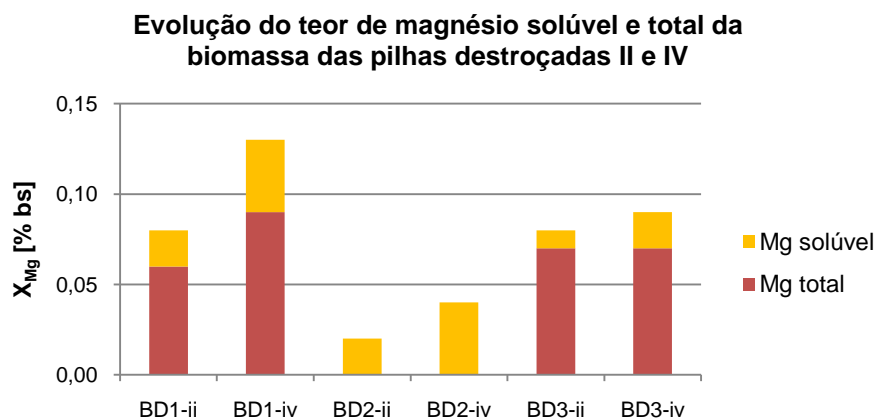


Figura 45 – Evolução do teor de magnésio solúvel e total, em % bs, na biomassa das pilhas destroçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.

Na Figura 45 é possível observar os mesmos resultados que se obtiveram para o tojo e urze da pilha inteira I. Por outras palavras, os teores de magnésio solúvel pouco variaram, pois os teores de magnésio total na biomassa destroçada são muito baixos, à semelhança das pilhas inteiras. Na pilha de tojo destroçado, o teor de magnésio total e solúvel não se alteraram praticamente, registando, em média, 0,07 e 0,02% bs, respectivamente. A pilha de silva destroçada diminuiu o teor de magnésio solúvel de 0,04 para 0,02% bs e de magnésio total de 0,09 para 0,07% bs. Entre a 1ª e a 2ª amostragem, a percentagem de magnésio solúvel manteve-se constante, enquanto no período compreendido entre a 2ª e 3ª amostragem, o teor de magnésio solúvel reduziu-se em 50%. Esta situação pode ser explicada pelo período de chuva intensa que ocorreu imediatamente a seguir à 2ª amostragem e pela biodegradação que ocorreu na biomassa destroçada destas pilhas.

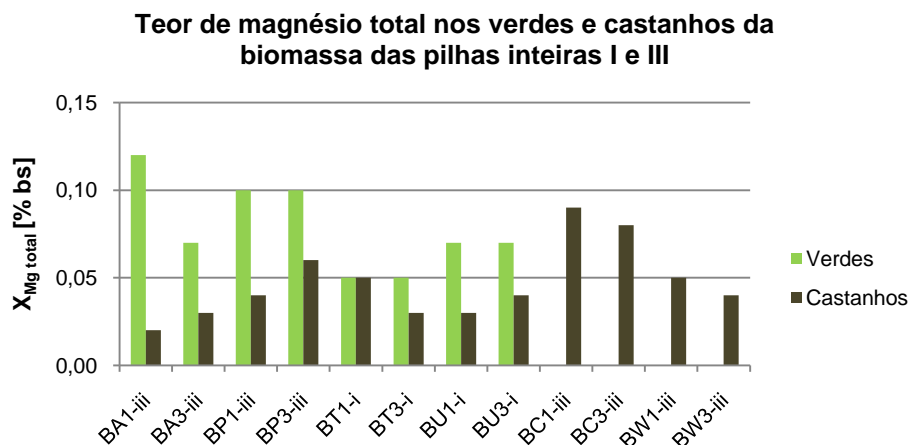


Figura 46 – Teor de magnésio total, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.

A principal conclusão que se retira da análise do gráfico da Figura 46 prende-se com a predominância do magnésio nas partes verdes da biomassa, à semelhança do que se verificou para o potássio. Os castanhos apresentam teores de magnésio inferiores a 0,05% bs, com a exceção da amostra BP3-iii. A caruma e os ramos de pinheiro, degradados antes da introdução na pilha III, não sofreram grandes variações entre a 1ª e a 3ª amostragem, sendo o teor médio de magnésio para a caruma e ramos de 0,09 e 0,05% bs respectivamente. A matéria degradada foi a que exibiu maior teor de magnésio total comparativamente com as restantes amostras.

O tojo foi a espécie que registou menor diferença entre os verdes e castanhos, em contrapartida, as partes verdes e castanhas da acácia e pinheiro possuem diferenças maiores. A acácia da 1ª amostragem apresentou uma diferença de 0,1% bs, enquanto na 3ª amostragem essa diferença diminuiu para 0,04% bs. Entre as duas amostragens, as fracções verdes de pinheiro, a urze e o tojo mantiveram os teores de magnésio em 0,1, 0,07 e 0,05% bs, respectivamente. Os teores de magnésio total nos castanhos destas espécies não variaram significativamente durante o período de envelhecimento.

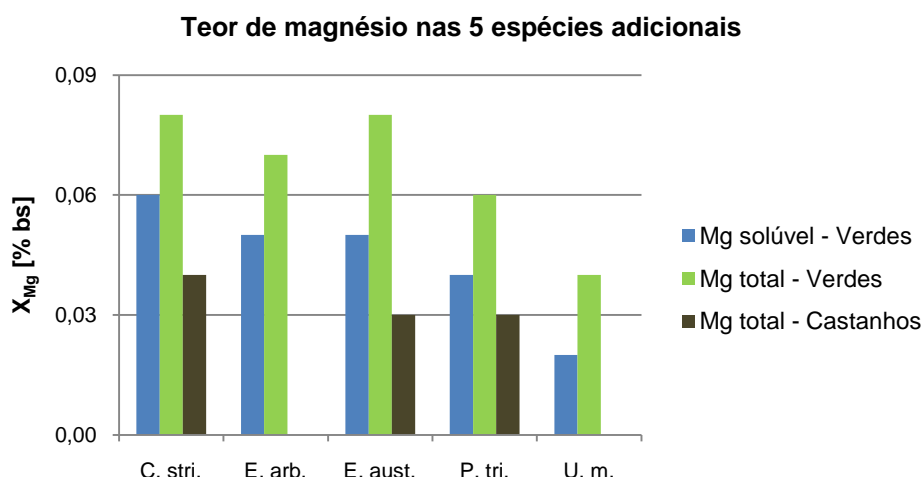


Figura 47 – Teor de magnésio solúvel e total, em % bs, na biomassa recolhida na localidade de Talhadas.

Como se pode verificar pelo gráfico da Figura 47, a concentração de magnésio total nas partes verdes é superior às castanhas, o que está em consonância com os resultados verificados anteriormente para a biomassa das pilhas inteiras e para os teores de potássio discutidos anteriormente. Os teores de magnésio total para a *Erica arborea* e *Ulex micranthus* não estão representados na figura acima por razões já apontadas anteriormente. Com a excepção do *Ulex*, o teor médio de magnésio total das espécies foi de 0,07% bs, enquanto nos castanhos foi cerca de 0,03% bs.

Em termos médios, as cinco amostras de biomassa verde de Talhadas apresentam 65% do seu conteúdo em magnésio total como solúvel, ou seja, a maioria do magnésio é facilmente extraído dos verdes por lixiviação. A *Erica australis* foi a espécie que manifestou maior diferença de teor de magnésio entre os verdes e castanhos, 0,05% bs, seguido do *Cytisus striatus* (0,04% bs) e, por fim, a carqueja (0,03% bs).

O magnésio é um macronutriente móvel como o potássio, mas a concentração de potássio é superior à de magnésio, como se verificou na biomassa analisada. Este metal alcalino-terroso é absorvido pelas plantas sob a formação de catião dipositivo Mg^{2+} , competindo com o potássio e outros elementos. Assim, maiores concentrações de potássio levam à menor entrada de magnésio no sistema radicular e consequente transporte no xilema e floema.

A principal função desempenhada pelo magnésio nas plantas está relacionada com a sua capacidade de interagir com ligantes nucleofílicos, isto é, o magnésio é essencial á fosforilação e fotossíntese, sendo um constituinte da clorofila. Além disso, intervém noutras funções vitais como a síntese proteica e a activação enzimática (Bonato *et al.*, 1998). Por esta

razão, os resultados analisados neste subcapítulo indicavam que a fracção verde da biomassa apresentava maior quantidade deste metal do que os castanhos, ou seja, o magnésio acumula-se em grande parte nas folhas, onde é essencial aos diversos processos bioquímicos.

No final do estudo, as concentrações de magnésio não eram muito diferentes das iniciais, o que revela que a lixiviação não foi crucial na variação das concentrações deste nutriente. Algumas flutuações identificadas entre os teores de magnésio da 1ª e 3ª amostragem poderão estar relacionadas com a própria variabilidade das amostras e dos métodos utilizados na sua determinação. Um estudo realizado para amostras de tojo (Oliveira, 2007) apresentou conclusões similares às que foram analisadas e discutidas na presente dissertação.

Na perspectiva de valorização energética da biomassa florestal, o magnésio e o cálcio são responsáveis por problemas relacionados com a gestão das cinzas, isto é, estes elementos provocam o aumento da temperatura de fusão das cinzas, comprometendo a utilização das cinzas em processos de reciclagem ou de valorização material. Como consequência da fusão das cinzas, alguns fenómenos problemáticos poderão ocorrer no equipamento duma unidade industrial, como a formação de escórias que se depositam na grelha e nas paredes da fornalha ou de leitos fluidizados, bem como nas superfícies dos permutadores de calor.

E) Cálcio

Os métodos utilizados na extracção do cálcio da biomassa para a determinação da concentração solúvel e total foram os mesmos que se usaram na determinação dos elementos descritos anteriormente (Cl, K, Na e Mg). As absorvâncias das amostras, padrões e brancos foram lidas através do espectrofotómetro de absorção atómica a comprimento de onda de 422,7 nm, adicionando uma solução de lantânio para eliminar a interferência dos fosfatos.

À semelhança do procedimento realizado para os outros elementos, a leitura da absorvância dos padrões de gama de concentração 0,5, 1, 2, 5, 10 e 15 mg Ca/L foi realizada no espectrofotómetro no início e final da leitura das amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 44 do Anexo E.6. Partindo destes resultados, representou-se graficamente a regressão polinomial de 2º grau para a determinação do cálcio solúvel (Figura 72 do Anexo E.6) e total (Figura 73 do Anexo E.6) das amostras. Os coeficientes de correlação (R^2), próximos de 1, demonstraram que o polinómio de 2º grau ajusta-se melhor aos dados de calibração do que a regressão linear.

As amostras de biomassa E. arb. C, P. tri. C e U. m. C analisadas na determinação da concentração de cálcio total revelaram absorvâncias semelhantes ou inferiores à do branco da 3ª amostragem para totais, com o mesmo factor de diluição de 4. Por conseguinte, os resultados destas amostras não serão considerados nas representações gráficas. As concentrações dos brancos usados na determinação do cálcio solúvel foram praticamente nulas. Os dados relativos aos brancos estão representados na Tabela 45 do Anexo E.6 e as absorvâncias e concentrações de cálcio solúvel e total das amostras estão discriminadas nas Tabelas 33 e 34 do Anexo D.14, respectivamente.

A figura seguinte compara os teores de cálcio solúvel e total das amostras de biomassa verde da 1ª e 3ª amostragem. Os teores de cálcio solúvel das amostras da 2ª amostragem são semelhantes aos da 3ª amostragem, por isso, os dados deste momento de amostragem não estão representados na Figura 48, por outro lado, as análises de cálcio total foram apenas restringidas à 1ª e 3ª amostragem.

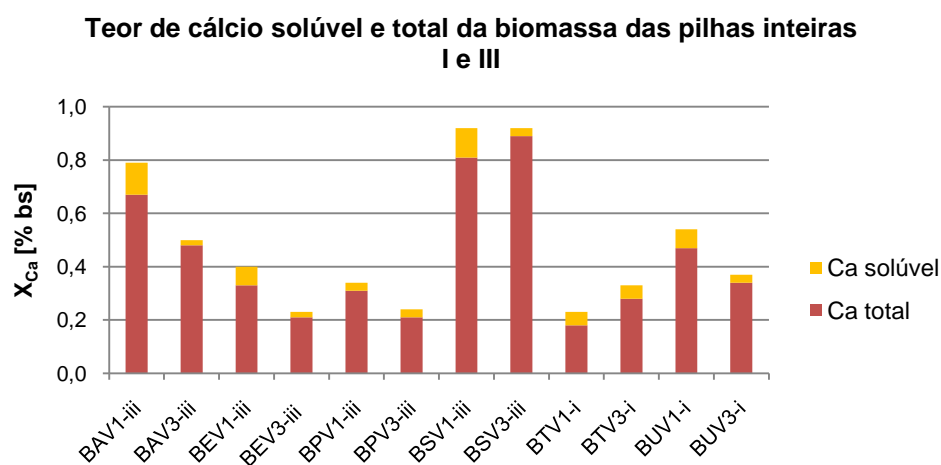


Figura 48 – Teor de cálcio solúvel e total, em % bs, na biomassa verde das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.

O teor de cálcio solúvel é muito baixo comparativamente com o teor total presente na biomassa verde das pilhas I e III, o que denuncia a fraca solubilidade do cálcio. As amostras de acácia (0,12% bs), silva (0,11% bs), esteva (0,07% bs) e urze (0,07 %bs) da 1ª amostragem registaram um teor de cálcio solúvel superior ao teor médio da 3ª amostragem (0,03% bs). No pinheiro e tojo, a concentração de cálcio solúvel não variou entre as duas amostragens.

Na Figura 48 é visível um aumento do teor de cálcio total entre a 1ª e 3ª amostragem para a silva e tojo, contudo, as diferenças são iguais ou inferiores a 0,1% bs, ou seja, este facto pode

estar associado a algum erro aleatório ou contaminação durante a sua determinação. As restantes amostras registaram uma redução média de 31% de teor de cálcio total.

Em termos médios, o conteúdo de cálcio total presente nas amostras de biomassa inteira verde da 1ª amostragem é 18% solúvel. Este valor é demasiado baixo comparativamente com os outros elementos estudados anteriormente. Apesar de a biomassa apresentar baixas concentrações de cálcio solúvel, o teor de cálcio total é maior em relação aos metais como sódio e magnésio.

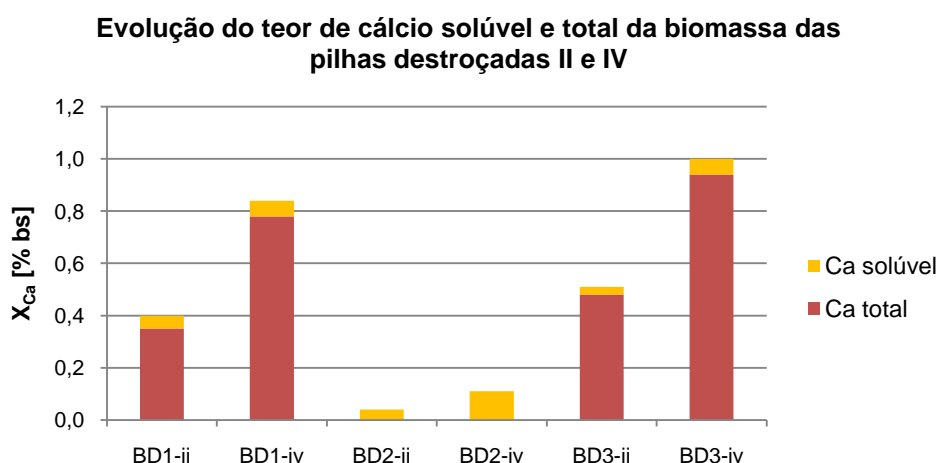


Figura 49 – Evolução do teor de cálcio solúvel e total, em % bs, na biomassa das pilhas destróçadas II e IV durante o tempo de envelhecimento.

Os teores de cálcio solúvel das pilhas destróçadas praticamente se mantiveram durante o tempo de envelhecimento, enquanto o teor total aumentou. Relativamente aos três momentos de amostragem, as pilhas destróçadas apresentam uma média de 0,06% bs de cálcio solúvel. Ambas as pilhas aumentaram o teor total entre a 1ª e a 3ª amostragem, com diferenças de 0,13% bs para a pilha II e 0,16% bs para a pilha IV, como se pode observar pela Figura 49. Este facto poderá estar relacionado com fenómenos de biodegradação provocada pela actividade dos vermes e de mistura da biomassa destróçada com areia proveniente do solo.

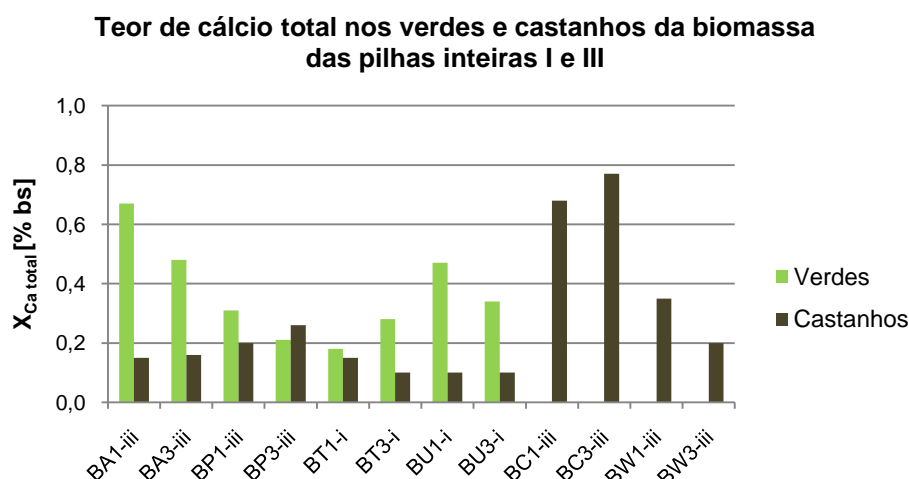


Figura 50 – Teor de cálcio total, em % bs, na biomassa das pilhas inteiras I e III da 1ª e 3ª amostragem.

Tal como se concluiu nas análises dos outros elementos maioritários, o cálcio acumula-se em maior percentagem nos verdes do que nos castanhos. Paralelamente, o material degradado (caruma e ramos de pinheiro) é o que exhibe maiores concentrações de cálcio, como se pode observar pela Figura 50, o qual pode ser explicado pela razão deste material, em elevado estado de decomposição, ter sido recolhido junto ao solo, ou seja, misturado com solo.

A concentração de cálcio na caruma e ramos de pinheiro (matéria degradada) não variou significativamente durante o envelhecimento na pilha III. A acácia e a urze foram as espécies que obtiveram maior diferença entre verdes e castanhos e, também, maior redução do teor de cálcio nos verdes das duas amostragens. Contudo, ao se analisar as diferenças do teor de cálcio total entre a 1ª e 3ª amostragem verifica-se que os castanhos não apresentaram variações significativas, ao contrário da fracção verde da biomassa. Esta situação leva a inferir que o teor de cálcio solúvel nos castanhos deve ser muito reduzido ou nulo. A média do teor de cálcio total nos castanhos de todas as amostras da 1ª e 3ª amostragem é de 0,15% bs.

As partes verdes da acácia e urze apresentaram reduções de 28% e as do pinheiro-bravo de 32%. Estas percentagens evidenciam novamente a baixa solubilidade do cálcio, isto é, a lixiviação não é o tratamento mais adequado á remoção deste metal.

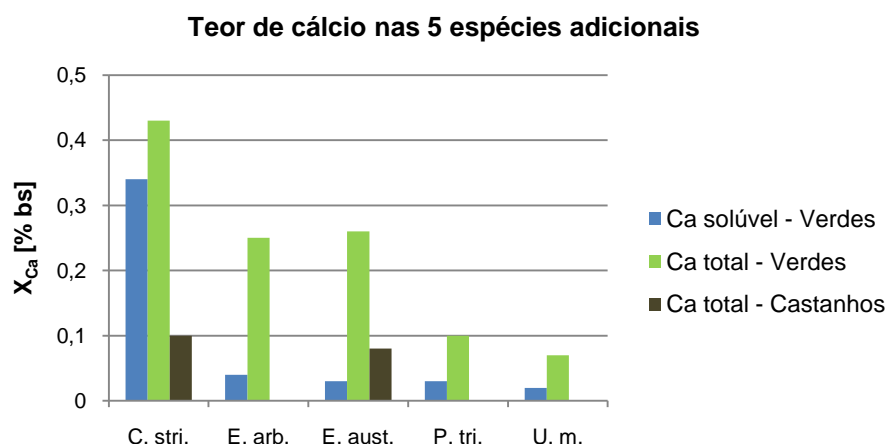


Figura 51 – Teor de cálcio solúvel e total, em % bs, na biomassa recolhida na localidade de Talhadas.

Como se pode verificar pelo gráfico da Figura 51, a concentração de cálcio total nas partes verdes é superior às castanhas, o que está em consonância com os resultados verificados para a biomassa das pilhas inteiras e para os teores de potássio e magnésio discutidos anteriormente.

Os teores de cálcio total das amostras castanhas de *Erica arborea*, *Pterospartum tridentatum* e *Ulex micranthus* não estão representados no gráfico acima por terem concentrações semelhantes ao branco da 3ª amostragem.

Com a exceção da fracção verde de *Cytisus striatus*, as restantes amostras verdes apresentaram uma média de teor de cálcio solúvel de 0,03% bs. A *Erica arborea* e a *Erica australis* apresentam, em média, 0,26% bs de cálcio total nos verdes, enquanto a carqueja e o tojo apresentam 0,09% bs. Portanto, 15 e 33% do cálcio presente na biomassa verde do conjunto “E. arb. + E. aust.” e “P. tri. + U. m.”, respectivamente, é solúvel.

O cálcio é um macronutriente, normalmente mais requerido nas dicotiledóneas do que nas monocotiledóneas, absorvido sob a forma de Ca^{2+} da solução do solo. A maioria dos solos possuem quantidades superiores deste metal do que de potássio, contudo, o cálcio possui baixa mobilidade no solo e nas plantas. Assim, a absorção realiza-se apenas nas extremidades das radículas, havendo competição entre o cálcio e outros catiões (K, Mg, etc), ou seja, quanto maior for a concentração dos outros metais, menor será a entrada de cálcio nas fibras xilémicas (Bonato *et al.*, 1998).

O cálcio é um componente estrutural de macromoléculas, com a função de estabelecer ligações intermoleculares estáveis e reversíveis na parede celular e na membrana plasmática

das células vegetais, por isso, o teor de cálcio no floema é extremamente baixo e a redistribuição do cálcio na planta é baixa ou nula. A ocorrência deste fenómeno justifica-se pelo transporte do cálcio no xilema para os locais de maior respiração, o caso das folhas. Portanto, o cálcio assume funções importantes na estabilização da parede celular e da membrana (o cálcio está presente maioritariamente na parede celular das células), na extrusão celular e processos secretórios e, por fim, na osmorregulação e balanço de cargas, uma vez que, uma grande proporção do cálcio está localizado nos vacúolos das células das folhas (Bonato *et al.*, 1998).

Associando as principais funções estruturais que o cálcio desempenha com a sua localização nas células vegetais das folhas, conclui-se que, as partes verdes da biomassa são as que apresentam maior concentração deste metal alcalino-terroso. Desta forma, compreende-se e justifica-se os resultados obtidos anteriormente para este elemento. Outra conclusão que se retira desta análise é de que a lixiviação não é eficiente na remoção do cálcio, tendo em conta que a maioria do teor de cálcio total não é solúvel, ou seja, este nutriente é de difícil extracção por estar envolvido a estruturas celulares de grande rigidez e consistência.

As consequências que o cálcio incute em sistemas de combustão ou gaseificação de biomassa são similares às que foram abordadas no ponto anterior relativo ao magnésio e prendem-se, essencialmente, com a fusão das cinzas.

Em suma, a concentração de cálcio na biomassa não varia significativamente ao longo do tempo de envelhecimento nas pilhas. Estes resultados estão de acordo com o que foi revisto na literatura, nomeadamente num estudo realizado sobre a concentração deste elemento em amostras de tojo e de pinheiro-bravo (Oliveira, 2008).

F) Comparação entre os teores de Cl, K, Na, Mg e Ca da biomassa das quatro pilhas

Após a análise detalhada da evolução dos teores de cloreto, potássio, sódio, magnésio e cálcio durante o envelhecimento da biomassa nas pilhas, os resultados obtidos foram sistematizados nos gráficos das Figuras 52 e 53, de forma a comparar o teor entre os diferentes nutrientes da biomassa.

O gráfico da Figura 52 demonstra a evolução e a comparação do teor de elementos solúveis da biomassa inteira e destrocada ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa na floresta. A fracção verde da biomassa foi analisada laboratorialmente em termos de concentração de solúveis e totais, enquanto a fracção castanha foi somente analisada em relação à concentração de elementos totais. Por esta razão, os gráficos das Figuras 52 e 53

apenas comparam os teores dos diferentes elementos para as partes verdes da biomassa das pilhas I e III na fracção solúvel e total, respectivamente.

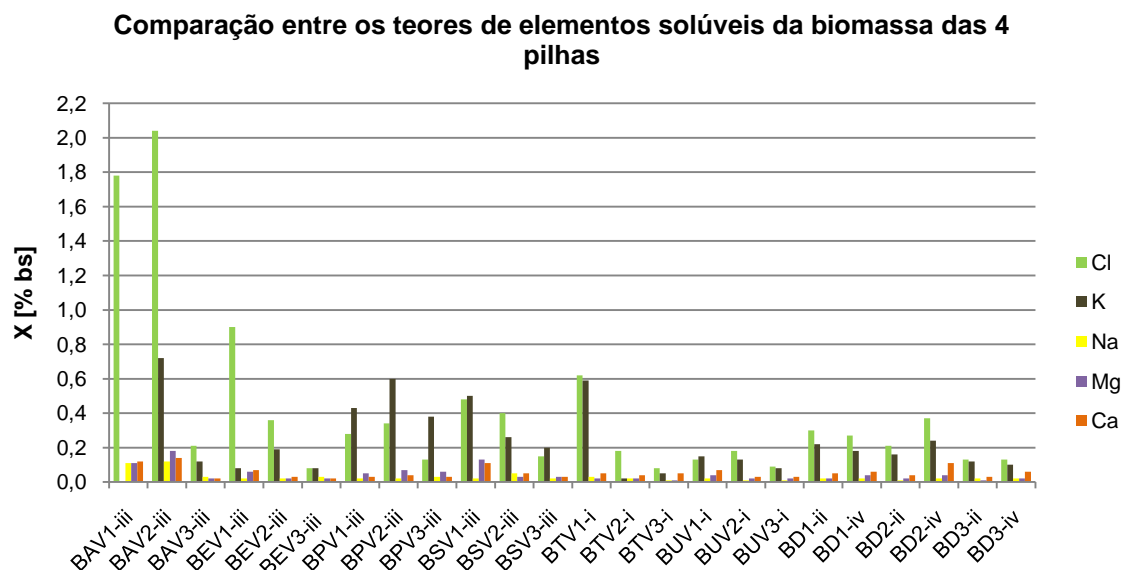


Figura 52 – Comparação entre os teores de elementos solúveis, em % bs, da biomassa das quatro pilhas durante o tempo de envelhecimento.

O gráfico anterior demonstra a evolução e a comparação do teor de elementos solúveis presentes na biomassa inteira e destrocada. Os resultados evidenciam que o cloreto e o potássio são os elementos solúveis que se encontram em maior quantidade na biomassa, apresentados teores iguais ou superiores a 0,2% bs. Por outro lado, os restantes elementos (Na, Mg e Ca) apresentam teores inferiores a 0,2% bs. A biomassa destrocada foi a que exibiu menores concentrações de solúveis em comparação com as restantes amostras de biomassa inteira das pilhas I e III. Ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa, os teores de potássio e cloreto foram diminuindo até atingir valores abaixo de 0,2% bs, demonstrando desta forma a forte solubilidade destes nutrientes na água da chuva.

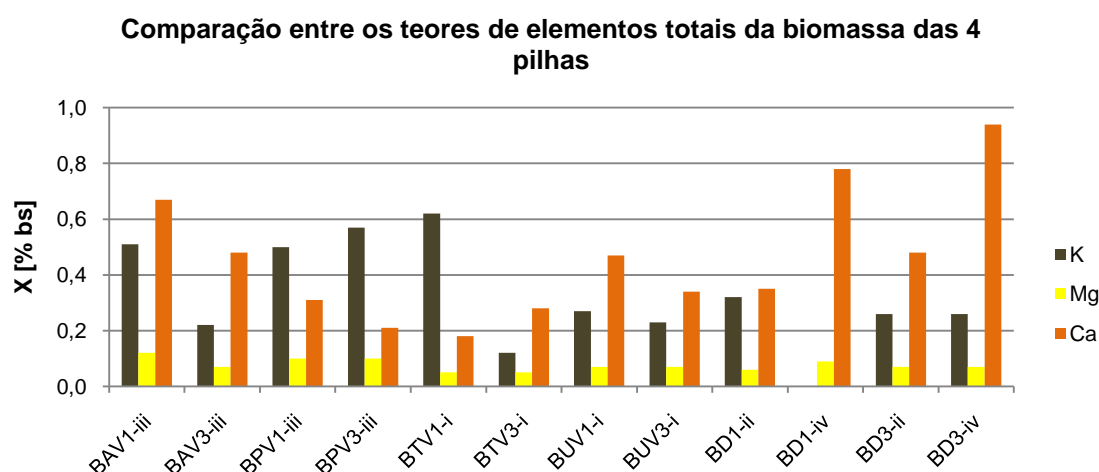


Figura 53 – Comparação entre os teores de elementos totais, em % bs, da biomassa das quatro pilhas durante o tempo de envelhecimento.

O potássio e o cálcio são os metais alcalinos que registaram maior concentração total na biomassa inteira e destroçada. Relativamente ao magnésio, o teor deste metal não variou significativamente ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa, apresentando um teor médio de 0,1% bs para as amostras documentadas na Figura 53. Os teores de potássio e cálcio foram iguais ou superiores a 0,2% bs.

Como se concluiu anteriormente, o potássio e o cloreto são os elementos mais facilmente removidos da biomassa por lixiviação. Assim, a maioria do potássio total presente na biomassa é solúvel, enquanto o cálcio e o magnésio totais das amostras de biomassa inteira e destroçada apresentam uma fraca solubilidade, como se pode constatar pela análise da Figura 53.

6.2.3 Densidade energética na área de estudo

A densidade energética ρ_E é um parâmetro que relaciona a quantidade de energia libertada na queima completa da biomassa (MJ) por unidade de área (m^2). A partir dos resultados da densidade arbustiva (g/m^2) representados no subcapítulo 6.1.4 (Tabela 10) e do PCI, em btq e bs, das amostras de biomassa da 1ª amostragem (Tabela 25 do Anexo D.9) foi possível determinar a densidade energética na base tal e qual e na base seca a partir das Equações 21 e 22 respectivamente.

$$\rho_E = \frac{\rho_A}{1000} \times PCI_{btq} \quad \text{Equação 21}$$

$$\rho'_E = \frac{\rho'_A}{1000} \times PCI_{bs} \quad \text{Equação 22}$$

O PCI que foi considerado para cada espécie ou conjunto de espécies baseia-se nas mesmas médias e considerações que foram tidas em conta no cálculo da humidade total. Estas considerações estão descritas no subcapítulo 6.1.4 e adaptam-se também ao cálculo do PCI médio. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Densidade energética das diferentes espécies arbustivas, em MJ/m² btq e MJ/m² bs, em cada quadrado de amostragem.

Espécies	Quadrado	M _{btq} [Kg btq]	ρ _E [MJ/m ²]	ρ _E média [MJ/m ²]	ρ' _E [MJ/m ²]	ρ' _E média [MJ/m ²]
Tojo	1	7,870	4,7	3,0	5,2	3,3
Urze		1,950	1,5		1,6	
Fetos		0,365	0,2		0,2	
Caruma+folhas eucalipto		7,480	6,4		6,7	
Ramos e pinhas		3,125	2,4		2,6	
Silva	2	4,285	2,1	3,3	2,4	3,5
Esteva		1,130	0,5		0,6	
Caruma		12,600	10,8		11,3	
Ramos+pinhas+pinheiros jovens		3,900	3,0		3,2	
Acácia		0,330	0,1		0,2	
Tojo	3	1,920	1,1	7,2	1,3	7,8
Silva+Esteva		0,080	0,0		0,0	
Casca eucalipto		0,860	0,7		0,8	
Caruma+folhas eucalipto+casca		22,860	18,7		19,7	
Ramos		4,900	3,8		4,0	
Pinheiro-bravo		30,950	18,9		21,0	
Total (média)		6,538	4,7		5,0	

Na análise da densidade energética média de cada quadrado amostragem verifica-se que as diferenças entre a base tal e qual e a base seca são insignificantes. As diferenças entre ρ_E e ρ'_E devem-se sobretudo ao teor de humidade total presente nas amostras. O quadrado 3 apresentou maior densidade energética, porque a quantidade de material recolhido foi maior, basicamente devido á massa de caruma (23 Kg btq) e de pinheiro (31 Kg btq), comparativamente com os restantes quadrados.

Como se pode observar pela Tabela 14, as amostras com peso inferior ou igual a 1 Kg btq exibiram densidade energética por área praticamente nula. Os quadrados 1 e 2 apresentaram uma densidade média, 3,4 MJ/m² bs, inferior ao do quadrado 3 (7,8 MJ/m² bs). Estes resultados evidenciam que áreas de povoamento jovem de pinheiro-bravo são as que oferecem melhor qualidade e maior quantidade de biocombustível sólido.

7 Conclusões

O trabalho experimental desenvolvido e apresentado nesta dissertação pretendeu responder a um conjunto de objectivos que se relacionam com o estudo do efeito do envelhecimento da biomassa na qualidade do biocombustível e no impacte sobre o solo da floresta. Assim, as análises efectuadas para cada espécime estudado permitiram avaliar a influência da secagem ao ar, da lixiviação pela água da chuva e da biodegradação sobre as características da biomassa durante o seu envelhecimento na floresta. Além disso, a avaliação do potencial energético de cada espécie de planta, através de ensaios numa bomba calorimétrica, era outro objectivo importante a ser atingido neste trabalho.

Relativamente à humidade da biomassa, os resultados obtidos revelam que este parâmetro é extremamente influenciado pelas variáveis climáticas, a precipitação e temperatura, ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa. A biomassa destrocada e a matéria morta apresentaram teores de humidade superiores em relação às restantes amostras de espécimes inteiros. Em períodos de intensa precipitação, este material absorveu grandes quantidades de água da chuva, tal como se verificou na secagem dos fardos de biomassa na floresta. Os estudos revelaram que as fracções castanhas das plantas necessitam de maior tempo de secagem do que as partes verdes.

Os resultados evidenciaram que a humidade da biomassa está dependente do tratamento por lixiviação, do tipo de corte e do estado de degradação. Deste modo, aconselha-se aos operadores de valorização energética da biomassa florestal que realizem a secagem antes da queima na unidade industrial, pois permitirá aumentar o PCI e, consequentemente, o proveito energético. O destrocamento da biomassa é preferível no sentido de que permite reduzir o tempo de secagem, obtendo maiores percentagens de redução de humidade.

A escolha do período de abate e recolha da biomassa da floresta deve ser realizado nos meses mais secos e quentes, diminuindo a necessidade de longos tempos de secagem e prevenindo a proliferação de incêndios florestais. As partes verdes das plantas, que evidenciaram maiores teores de humidade e cinza, devem ser deixadas no solo da floresta, diminuindo os impactes resultantes da extracção da biomassa residual e garantindo a manutenção dos ciclos naturais (reciclagem de nutrientes) e a qualidade do solo.

Os resultados obtidos do estudo da cinza durante o tempo de envelhecimento da biomassa demonstraram que a perda de material por secagem rápida dos verdes e a lixiviação foram os processos que mais influenciaram o decréscimo do teor de cinza da biomassa inteira. A

biomassa destrozada apresentou aumentos significativos de teor de cinza, chegando a pilha com silvas a atingir os 17% bs ao fim de 166 dias de envelhecimento, enquanto as pilhas com biomassa inteira apresentaram no final do estudo um teor inferior a 3% bs.

Os elevados teores de cinza verificados nas pilhas destrozadas relacionam-se principalmente com a mistura da biomassa com o solo, aquando do seu destrozamento e recolha para montagem das pilhas, e com a actividade de microrganismos, vermes, gastrópodes, insectos que degradaram a biomassa e misturaram-na com o solo. Deste modo, a biodegradação da biomassa florestal é um processo que deve ser evitado para não diminuir a qualidade do biocombustível, pois a decomposição causa a oxidação de carbono e o aumento de cinza, diminuindo o poder calorífico. A biomassa das pilhas inteiras não sofreu biodegradação como as pilhas destrozadas, sendo a lixiviação pela água da chuva a responsável pelo arrastamento dos verdes como as folhas e flores que secaram e se acumularam junto ao solo, diminuindo desta forma o teor de cinza da biomassa.

Relativamente aos resultados do poder calorífico, a variação do PCS da biomassa estudada foi pouco significativa, estando na gama de 18,5 a 21 MJ/Kg bs para a biomassa inteira e 16,5 a 20 MJ/Kg bs para a biomassa destrozada. O PCI da biomassa das pilhas destrozadas variou na gama de 15 a 18,5 MJ/Kg bs durante o tempo de envelhecimento na floresta e na biomassa inteira a variação foi de 17 a 19,5 MJ/Kg bs, ou seja, o PCI é cerca de 92% do PCS, em base seca, da biomassa analisada neste trabalho.

Apesar de ser ter verificado uma ligeira diminuição do poder calorífico da biomassa inteira durante o seu envelhecimento, a biodegradação não alterou significativamente o PCI nem o PCS do material vegetal, isto é, a actividade biológica ocorrida nas pilhas não foi suficiente para alterar significativamente o nível de oxidação do carbono. O teor de cinza da biomassa inteira não influenciou significativamente o poder calorífico, pois a percentagem de cinza é muito baixa em comparação com a da mistura destrozada.

As análises na bomba calorimétrica revelaram, também, que o poder calorífico da fracção verde das plantas era superior ao da fracção castanha, devido às diferenças de constituição química dessas fracções, sendo as partes verdes mais ricas em compostos de elevado poder calorífico (lenhina e compostos orgânicos voláteis). Por esta razão, as partes verdes da biomassa apresentaram na análise imediata teores de matéria volátil inferior aos castanhos, visto que, as referidas fibras são mais resistentes à decomposição do que a celulose ou a hemicelulose, logo, maior a produção de carbono fixo.

De um modo geral, a lixiviação da biomassa por acção da água da chuva foi o único processo que influenciou significativamente o poder calorífico durante o período de envelhecimento na

floresta, sendo responsável pela diferença entre o PCI_{bs} e o PCI_{btq} de 48 e 61% para a biomassa inteira e destrocada respectivamente.

O estudo da concentração de elementos solúveis e totais da biomassa ao longo dos 166 dias de envelhecimento permite afirmar que a lixiviação foi uma técnica eficaz na remoção de cloreto e potássio. Assim, a maioria do potássio total presente na biomassa é solúvel, enquanto o cálcio e o magnésio da biomassa inteira e destrocada são menos susceptíveis de serem solubilizados. O potássio e o cálcio total são os metais presentes em maior quantidade na biomassa.

Ao longo do tempo de envelhecimento da biomassa, os teores de potássio e cloreto foram diminuindo até atingir valores abaixo de 0,2% bs, demonstrando desta forma a forte solubilidade destes nutrientes na água da chuva. Além da lixiviação, a perda de biomassa por secagem rápida dos verdes (fracção das plantas onde se acumula maior quantidade de elementos inorgânicos) mostrou ser outro fenómeno responsável pelo decréscimo da concentração dos nutrientes nos primeiros meses de envelhecimento.

A biomassa das pilhas destrocadas apresentou sempre teores de cloreto, potássio, sódio e magnésio inferiores aos da biomassa inteira, quer seja solúvel ou total. Estes resultados demonstram o efeito da biodegradação na remoção destes elementos, bem como dos outros mecanismos referidos para a biomassa das pilhas inteiras.

Os mecanismos de lixiviação e de secagem natural que ocorreram durante o envelhecimento da biomassa na floresta são os mais vantajosos para o aumento da qualidade do biocombustível. O destrocamento demonstrou ser uma técnica de pré-tratamento da biomassa que facilita a remoção de nutrientes por lixiviação e a redução da humidade do material por secagem ao ar. A redução de poder calorífico da biomassa destrocada é contudo desfavorável para valorização energética. Assim, a biodegradação mostrou ser um tipo de tratamento desfavorável ao melhoramento da qualidade do biocombustível no sentido que diminui o poder calorífico e aumenta a quantidade de cinza, mas vantajosa na remoção de elementos químicos da biomassa. Será interessante continuar o estudo do impacto do envelhecimento das pilhas de biomassa sobre a qualidade do solo e sobre o poder calorífico da biomassa por um período de envelhecimento superior a 166 dias.

Concluindo, o envelhecimento da biomassa assume um papel importante na redução dos impactes ambientais associados às operações de corte e remoção do mato, nomeadamente no pré-tratamento da biomassa e no melhoramento da qualidade do solo, garantindo a manutenção dos ciclos naturais no ecossistema florestal. O poder calorífico do mato estudado revela o potencial da biomassa arbustiva para a produção de energia.

Bibliografia

- Abreu, A.O.C. (1977). *Análise biofísica do solo*. Universidade de Évora. Évora.
- ADENE e INETI. (2001). *Fórum energias renováveis em Portugal – Relatório Síntese*. ADENE/INETI. Lisboa.
- AEA – Agência Europeia do Ambiente (2009). *Sinais da AEA 2009: Questões ambientais chave para a Europa*. Copenhaga.
- APHA, AWWA e WEF. (1995). *Standard methods for the examination of water and wastewater*. Washington.
- BCSD Portugal – Business Council for Sustainable Development. (2008). *Biocombustíveis – Resumo temático*. Lisboa.
- Bonato, C.M., Filho, C.J.R., Melges, E. e Santos, V.D. (1998). *Nutrição mineral de plantas*. Universidade Estadual de Maringá. Brasil.
- Brás, A., Miranda, F., Hipólito, L. e Dias, L.S. (2006). Biomassa e produção de energia. O *Minho, a Terra e o Homem*, pp. 23-30.
- Carvalho, A.M., Fernandes, M., Santayana, M.P. e Morales, R. (2005). Etnobotânica de algumas espécies arbóreas e arbustivas do Parque Natural de Montesinho. *Actas do 5º Congresso Floresta Nacional*, 16-18 Maio, Viseu.
- Carvalho, A., Miranda, A.I., Flannigan, M., Logan, K. e Borrego, C. (2007). Área ardida em Portugal em clima futuro. *Actas da 9ª Conferência Nacional do Ambiente*. Universidade de Aveiro, Aveiro. 1º Volume. pp. 222-229.
- CBE – Centro da Biomassa para a Energia. (2008). *Utilização da biomassa florestal residual para aproveitamento energético*. Centro da Biomassa para a Energia. Miranda do Corvo.
- CE – Comissão Europeia. (1997). *Livro branco: Energia para o futuro - fontes de energia renováveis*, COM (97) 599 final.
- CE – Comissão Europeia. (2005a). *Relatório sobre a execução da estratégia florestal da União Europeia*, COM (2005) 84 final.
- CE – Comissão Europeia. (2005b). *Plano de acção biomassa*, COM (2005) 628 final.

CE – Comissão Europeia. (2006). *Livro verde: estratégia europeia para uma energia sustentável, competitiva e segura*, COM (2006) 105 final.

CE – Comissão Europeia. (2008). *Promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis*, COM (2008) 30 final.

CELPA – Associação da Indústria Papeleira. (2008). *Boletim Estatístico de 2007*. Associação da Indústria Papeleira. Lisboa.

Dahlman, J. e Forst, C. (2001). *Briquette presses for alternate fuel use*. ECHO. Florida, USA.

DDS – Digital Data Systems. (2008). *CAL2k-ECO Handbook*. South Africa

Decisão do Conselho n.º 2002/358/CE de 25 de Abril. *Jornal Oficial da União Europeia* L 130.

Decreto-Lei n.º 33-A/2005 de 16 de Fevereiro. *Diário da República* n.º 33 – I Série A.

Decreto-Lei n.º 225/2007 de 31 de Maio. *Diário da República* n.º 105 – 1ª Série.

Demirbas, A. (2007). Progress and recent trends in biofuels. *Progress in Energy and Combustion Science*. **33**: 1-18.

DGEG – Direcção-Geral de Energia e Geologia. (2006). *Estratégia nacional para a energia: a criação duma rede de centrais a biomassa dedicadas*. Lisboa.

DGEG – Direcção-Geral de Energia e Geologia. (2009). Renováveis: estatísticas rápidas – Junho de 2009. *Relatório da DGEG*. **52**.

DGF – Direcção-Geral das Floresta. (2001). *Inventário Florestal Nacional de 1995-98*. 3ª Revisão, Direcção-Geral das Florestas. Lisboa.

DGRF – Direcção-Geral dos Recursos Florestais. (2006). *Estratégia nacional para as florestas*. DGRF. Lisboa.

DGRF – Direcção-Geral dos Recursos Florestais. (2007). *Inventário Florestal Nacional de 2005-2006*. 4ª Revisão, Direcção-Geral dos Recursos Florestais. Lisboa..

Directiva n.º 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias* L 283.

Directiva n.º 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio. *Jornal Oficial da União Europeia* L 123.

Directiva n.º 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril. *Jornal Oficial da União Europeia* L 140.

Dodelin, B., Eynard-Machet, R., Athanaze, P. e André, J. (2008). *Les rémanents en foresterie et agriculture. Les branches: matériau d'avenir*. TEC & DOC Editions. pp. 31-39, 57-65, 145-155 e 189-197.

EC – European Commission. (2007). *Energy Technologies: knowledge, perception and measures*.

ECS – European Committee for Standardization. (2004a). *CEN/TS 14774-3, Solid biofuels – Methods for determination of moisture content – oven dry method*. Brussels.

ECS – European Committee for Standardization. (2004b). *CEN/TS 14775, Solid biofuels – Methods for the determination of ash content*. Brussels.

ECS – European Committee for Standardization. (2005a). *CEN/TS 14780, Solid biofuels – Methods for sampling preparation*. Brussels.

ECS – European Committee for Standardization. (2005b). *CEN/TS 14918, Solid biofuels – Method for the determination of calorific value*. Brussels.

ECS – European Committee for Standardization. (2005c). *CEN/TS 15105, Solid biofuels – Methods for the determination of the water soluble content of chloride, sodium and potassium*. Brussels.

ECS – European Committee for Standardization. (2005d). *CEN/TS 15148, Solid biofuels – Methods for the determination of the content of volatile matter*. Brussels.

ECS – European Committee for Standardization. (2006). *CEN/TS 15290, Solid biofuels – Determination of major elements*. Brussels.

EEA – European Environment Agency. (2006). How much bioenergy can Europe produce without harming the environment?. *EEA Report. 7*.

EEA – European Environment Agency. (2008). Greenhouse gas emission trends and projections in Europe 2008. *EEA Report. 5*.

EUROSTAT. (2009). *Panorama of energy: energy statistics to support EU policies and solutions*. Luxembourg.

- Gerardo, R. e Pinheiro, E. (2007). Certificação florestal: o futuro da floresta em Portugal?. *Actas da 9ª Conferência Nacional do Ambiente*. Universidade de Aveiro, Aveiro. 1º Volume, pp. 341-346.
- Gomes, A.P. (2001). *Fundamentos da compostagem de resíduos sólidos*. Tese de Doutoramento em Ciências Aplicadas ao Ambiente. Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Gominho, J. e Pereira, H. (2008). Biomassa e resíduos florestais. *Actas das Jornadas do Ambiente do Instituto Superior de Agronomia*. Universidade Técnica de Lisboa, 12 e 13 de Março, Lisboa.
- Guidi, W., Tozzini, C. e Bonari, E. (2009). Estimation of chemical traits in poplar short-rotation coppice at stand level. *Biomass and Bioenergy*. **33**: 1703-1709.
- INAG – Instituto Nacional da Água. (2009). *Dados de base do Sistema Nacional de Informação de Recursos Hídricos*. Acedido em 7 de Outubro de 2009, em: http://snirh.pt/snirh.php?main_id=2&item=1&objlink=&objrede=.
- Jenkins, B.M., Baxter, L.L., Miles Jr., T.R. e Miles, T.R. (1998). Combustion properties of biomass. *Fuel Processing Technology*. **54**: 17-46.
- Jenkins, B.M., Mannapperuma, J.D. e Bakker, R.R. (2003). Biomass leachate treatment by reverse osmosis. *Fuel Processing Technology*. **81**: 223-246.
- Matos, M.A. (2007). *Apontamentos teóricos da disciplina de Operações de Tratamento de Resíduos*. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- Matos, M.A. (2008). *Apontamentos teóricos da disciplina de Tratamento e Gestão de Resíduos Sólidos*. Departamento de Ambiente e Ordenamento, Universidade de Aveiro.
- MCPFE – Ministerial Conference on the Protection of Forests in Europe. (2003). *State of Europe's forests 2003*. The MCPFE report on sustainable forest management in Europe. Ministerial Conference on the Protection of Forests in Europe, Liaison Unit Vienna, Vienna, Austria.
- MEI – Ministério da Economia e da Inovação. (2007). *Energias renováveis em Portugal*. MEI. Lisboa.
- Naturlink. (2009). *A química dos combustíveis florestais*. Acedido em 19 de Outubro de 2009, em: http://naturlink.sapo.pt/article.aspx?menuid=3&cid=6164&bl=1§ion=2&viewall=true#Go_2.

- Netto, C.P.C.A. (2008). *Potencial da biomassa florestal residual para fins energéticos de três concelhos do distrito de Santarém*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa.
- Obernberger, I. e Thek, G. (2004). Physical characterisation and chemical composition of densified biomass fuels with regard to their combustion behaviour. *Biomass and Bioenergy*. **27**: 653-669.
- Oliveira, E.M.S.R. (2007). *Efeito da lixiviação pela água da chuva sobre a composição da biomassa de arbustos recolhidos na floresta na região Litoral-Centro*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Oliveira, S.I.S.P.G. (2008). *Efeito do tratamento da biomassa arbustiva sobre as características das cinzas*. Tese de Mestrado em Engenharia do Ambiente. Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, Aveiro.
- Parikh, J., Channiwala, S.A. e Ghosal, G.K. (2005). A correlation for calculating HHV from proximate analysis of solid fuels. *Fuel*. **84**: 487-494.
- PE – Parlamento Europeu. (2008). *Pacote Clima - Energia: “os três vintes” até 2020*. Comunicado de Imprensa do Parlamento Europeu (PE). Bruxelas.
- PEC – Phoenix Electrode Company. (sem data). *Chloride ion electrodes instruction manual*.
- Regueira, L.N., Añón, J.A.R., Castiñeiras, J.P., Diz, A.V. e Santoveña, N.M. (2001a). Determination of calorific values of forest waste biomass by static bomb calorimetry. *Thermochimica Acta*. **371**: 23-31.
- Regueira, L.N., Añón, J.R., Castiñeiras, J.P. e Garcia, A.R. (2001b). Energetic evaluation of biomass originating from forest waste by bomb calorimetry. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. **66**: 281-292.
- Regueira, L.N., Añón, J.R., Proupín, J. e Diz, A.V. (2002). Calorimetry as a tool to design campaigns to prevent and fight forest fires originating from shrub species. *Thermochimica Acta*. **394**: 279-289.
- Regueira, L.N., Castiñeiras, J.P. e Añón, J.R. (2004). Energy evaluation of forest residues originated from shrub species in Galicia. *Bioresource Technology*. **91**: 215-221.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 63/2003 de 28 de Abril. *Diário da República n.º 98 – I Série B*.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005 de 24 de Outubro. *Diário da República n.º 204 – I Série B*.

Resolução do Conselho de Ministros n.º 1/2008 de 4 de Janeiro. *Diário da República n.º 3 – 1ª Série*.

Risse, M. (2002). *Best management practices for wood ash as agricultural soil amendment*. University of Georgia, United States of America.

Rosillo-Calle, F., Groot, P., Hemstock, S. e Woods, J. (2007). *The biomass assessment handbook – Bioenergy for a sustainable environment*. Earthscan, Cornwall.

Silva, J.S., Deus, E. e Saldanha, L. (2008). *Incêndios florestais - 5 anos após 2003*. 1ª Edição, Liga para a Protecção da Natureza e Autoridade Florestal Nacional. Lisboa.

Smeets, E.M.W., Faaij, A.P.C., Lewandowski, I.M. e Turkenburg, W.C. (2007). A bottom-up assessment and review of global bio-energy potentials to 2050. *Progress in Energy and Combustion Science*. **33**: 56-106.

Staiss, C. e Pereira, H. (2001). Biomassa: energia renovável na agricultura e no sector florestal, Centro de Estudos Florestais. *Agros*. **1**: 21-30.

Tarelho, L.A.C., Neves, D.S.F. e Matos, M.A.A. (2007). Caracterização das condições de combustão num leito fluidizado com alimentação de pallets de resíduos florestais. Actas da 9ª Conferência Nacional do Ambiente. Universidade de Aveiro, Aveiro. 3º Volume. pp. 1035-1042.

UTAD – Universidade de Trás-os-Montes e Alto Douro. (2009). *Flora digital de Portugal*. Acedido em 17 de Agosto de 2009, em: http://aguiar.hvr.utad.pt/pt/herbario/cons_reg.asp.

Van Loo, S. e Koppejan, J. (2003). *Handbook of biomass combustion and co-firing*. S. Van Loo and J. Koppejan (Eds.), Twente University Press. The Netherlands.

Wihersaari, M. (2005). Evaluation of greenhouse gas emission risks from storage of wood residue. *Biomass and Bioenergy*. **28**: 444-453.

Yang, H., Yan, R., Chen, H., Lee, D.H. e Zheng, C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel*. **86**: 1781-1788.

Anexos

Anexo A – Bioenergia

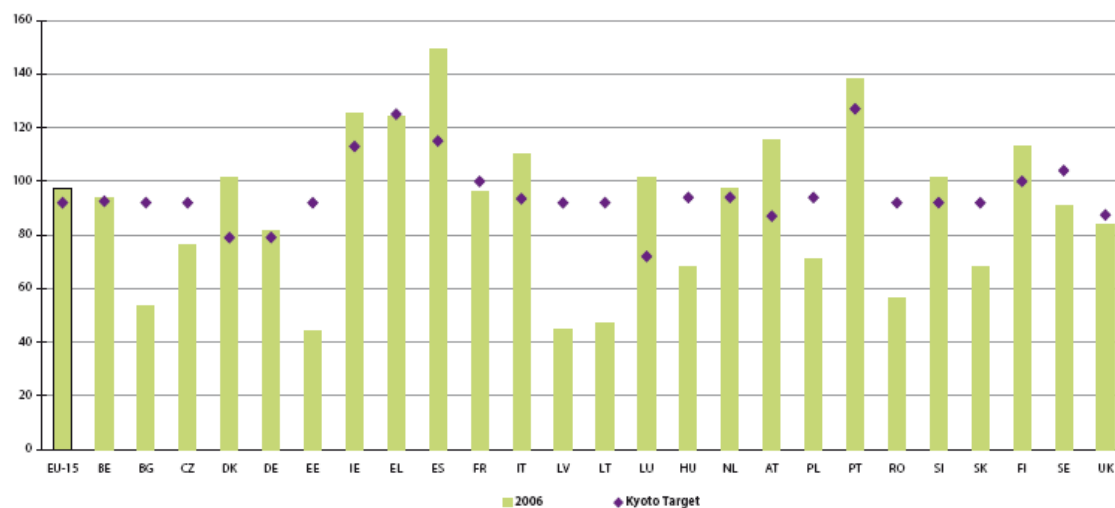


Figura 54 – Índices de emissões de GEE na UE-25 em 2006, relativamente aos níveis de 1990 = índice 100 (EUROSTAT, 2009).

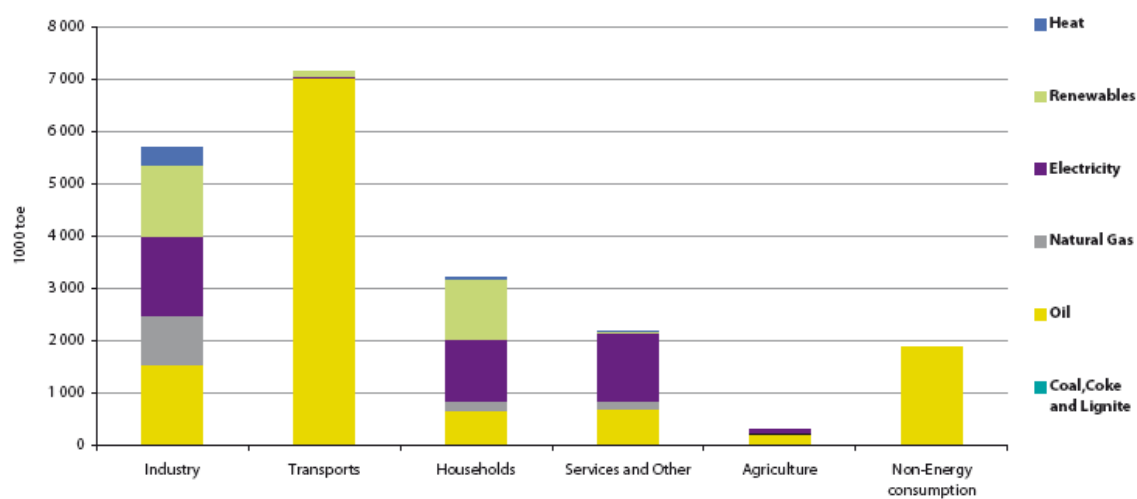


Figura 55 – Consumo de energia final em Portugal em 2006, em 1000 tep, por fonte de energia e sector (EUROSTAT, 2009).

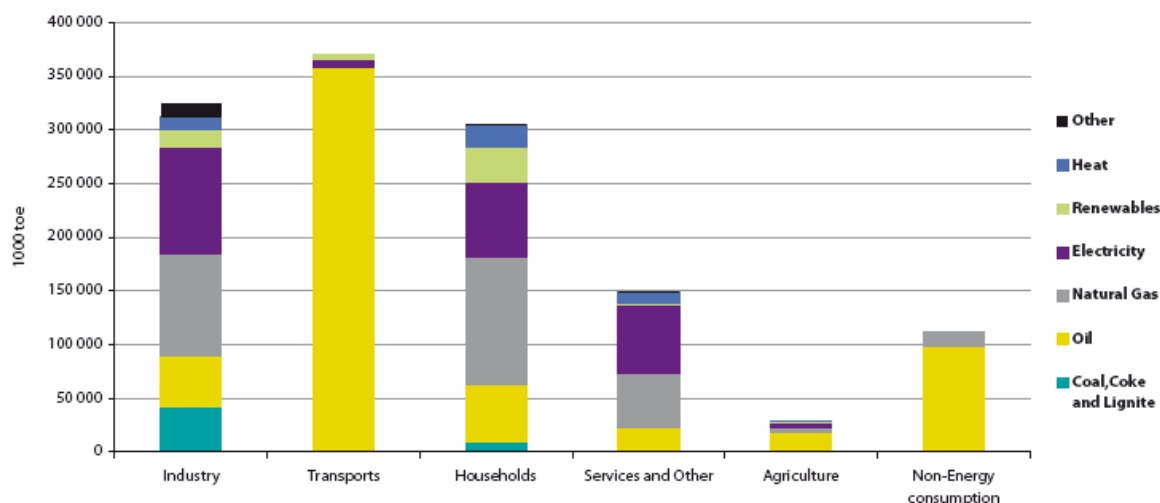


Figura 56 – Consumo de energia final na UE-27 em 2006, em 1000 tep, por fonte de energia e sector (EUROSTAT, 2009).

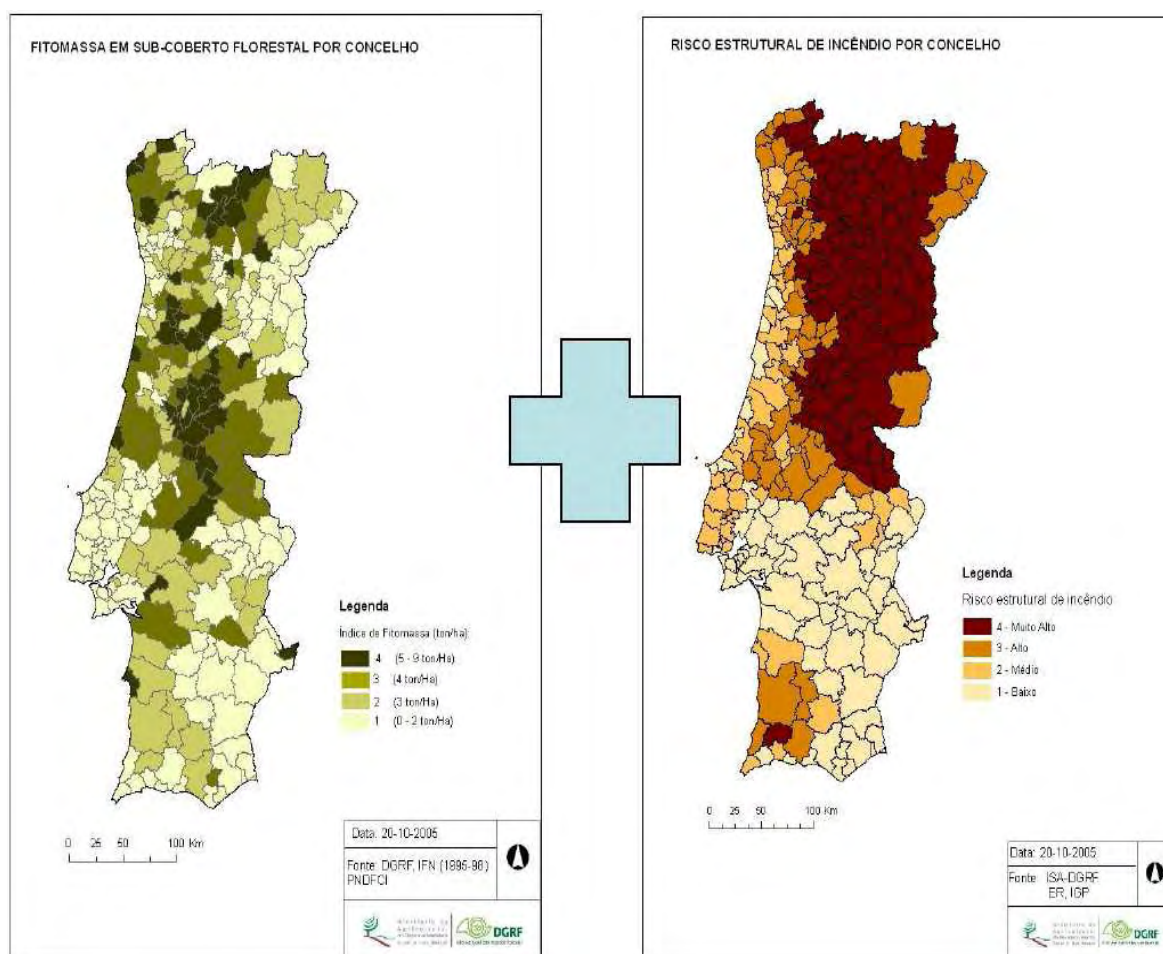


Figura 57 – Mapas de índice de fitomassa e de risco de incêndio em Portugal Continental (DGEG, 2006).

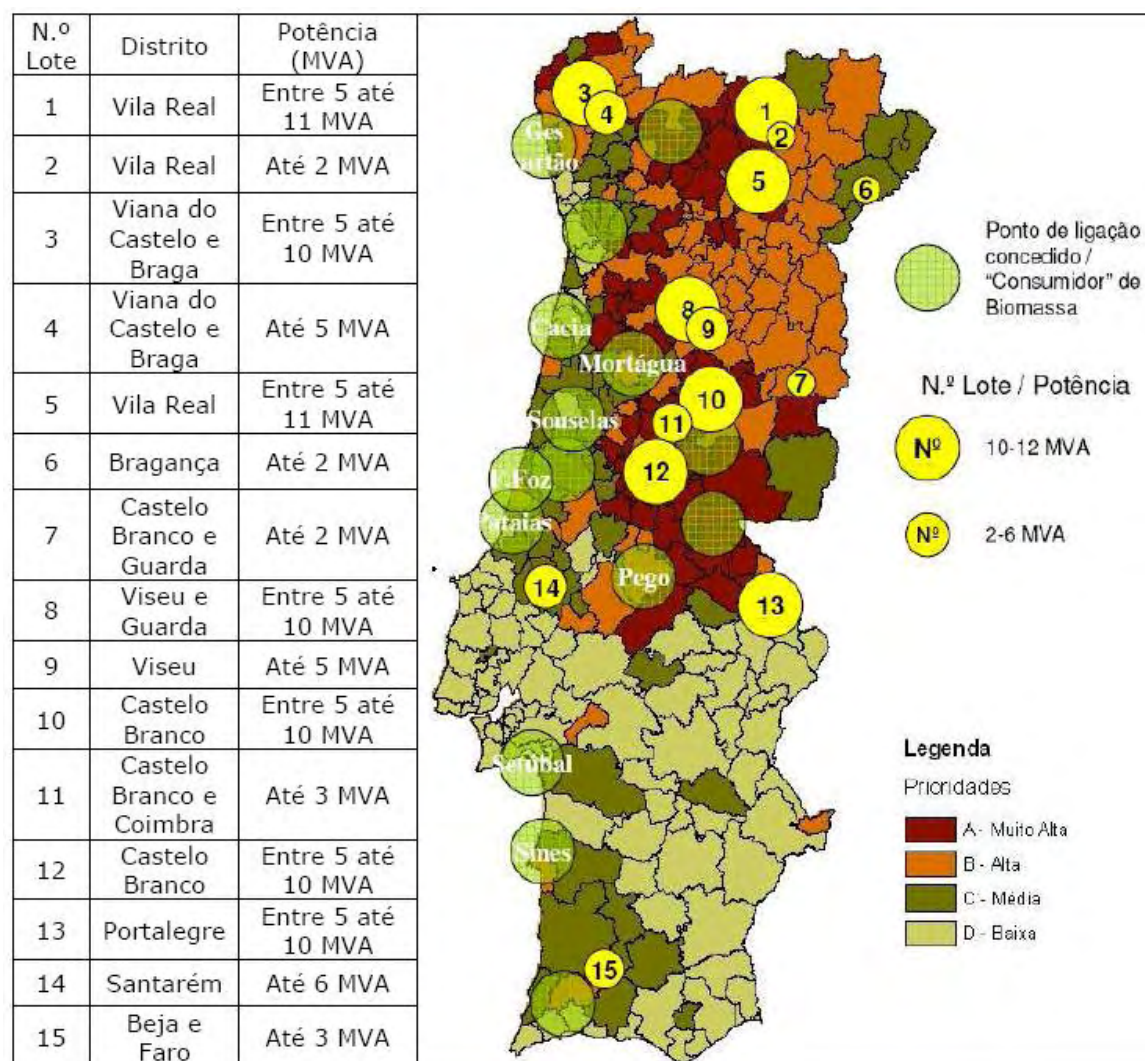


Figura 58 – Distribuição geográfica das 15 novas centrais termoelétricas a biomassa florestal em Portugal Continental (DGEG, 2006).

Anexo B – A floresta como produtora de biocombustível sólido

Tabela 15: Percentagem de espécies de matos mais comuns, existentes em povoamentos florestais de 1995-98 (DGF, 2001).

Povoamento florestal	Espécie de mato presente [%]							
	Tojo	Urze	Giesta e codeço	Esteva	Sargaço	Silva	Rosmaninho e arçãs	Carqueja
pinheiro-bravo	39	47	18	11	5	8	6	21
sobreiro	36	11	12	34	39	5	27	3
eucalipto	35	30	9	19	6	10	11	11
azinhiera	7	0	11	31	30	3	17	1
carvalhos	19	15	48	10	3	27	3	4
pinheiro-manso	48	10	5	22	31	5	22	2
castanheiro	11	5	36	9	7	25	0	0
outras folhosas	21	21	16	5	9	35	2	7
outras resinosas	27	50	32	9	0	9	5	41

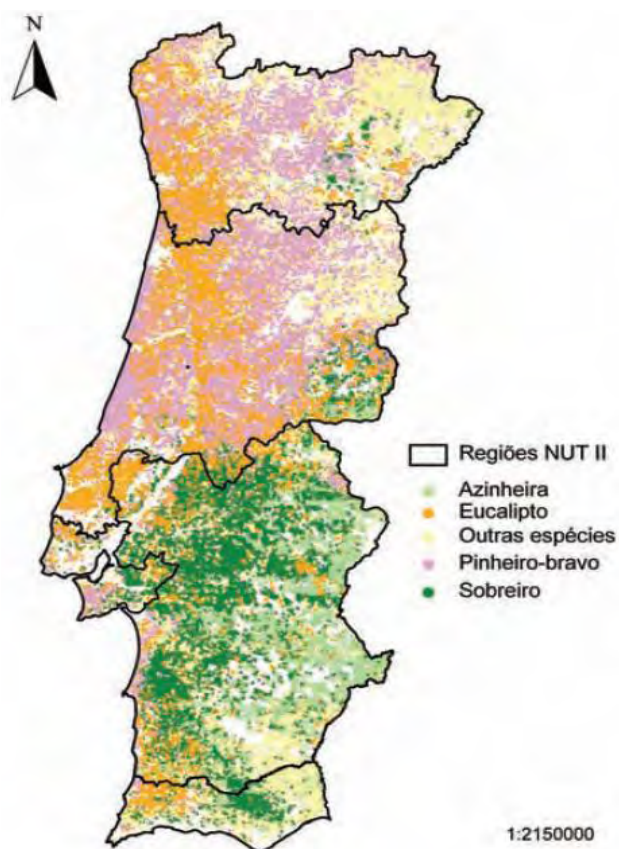


Figura 59 – Distribuição geográfica dos principais povoamentos florestais em Portugal Continental (CELPA, 2008).

Anexo C – Procedimentos e métodos experimentais

1. Preparação e preservação das amostras de biomassa

(adaptado da norma CEN/TS 14780, 2005a)

Material laboratorial:

- Craveira.
- Tesoura de poda.
- Moinho de martelos com crivo de 2 mm.
- Caixas de alumínio com tampa em cartão para identificação das amostras.

Procedimento experimental:

- Separar em partes verdes e castanhas uma planta inteira, com o auxílio de uma craveira para medir os diâmetros. A fracção verde corresponde a diâmetros até 4 mm e a fracção castanha a diâmetros iguais ou superiores a 4 mm.
- Cortar os caules da planta inteira com uma tesoura de poda até a um comprimento de 60 mm, de acordo com a identificação das respectivas fracções verdes e castanhas.
- Introduzir as amostras discriminadas no moinho de martelos com crivo de 2 mm até reduzir o seu tamanho ($d < 2$ mm) e homogeneizar. A quantidade de biomassa a moer deve ser suficiente para a execução das posteriores análises de determinação de humidade, cinzas, matéria volátil, poder calorífico, elementos solúveis e totais.
- Colocar o material triturado e homogeneizado em caixas de alumínio destapadas e devidamente identificadas com o código da amostra.
- Revolver periodicamente, com a ajuda de uma espátula, as amostras trituradas que se encontram nas caixas de alumínio, para evitar o aparecimento de fungos devido à humidade do material.
- Ao fim de 1 semana, fechar as caixas e armazená-las em local seco e à temperatura ambiente.

2. Determinação do teor de humidade total

(adaptado da norma CEN/TS 14774-3, 2004a)

Material laboratorial:

- Cadinhos de porcelana.
- Estufa com capacidade de controlar a temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ e que permita uma renovação de ar entre 3 a 5 vezes por hora (sem levantar o material a amostrar).
- Caixas de petri com dimensão suficiente para que a amostra não exceda os $0,2 \text{ g/cm}^2$.
- Balança com sensibilidade de pelo menos $0,1 \text{ mg}$.
- Balança com sensibilidade de $0,01 \text{ g}$.
- Exsiccador.

Preparação das amostras de biomassa:

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780).

Procedimento experimental:

A) Pré-secagem ao ar:

- Escolher um exemplar representativo inteiro de cada espécie vegetal.
- Cortar em partes com dimensão até 60 mm , separando em partes verdes e castanhas, de acordo com o procedimento da norma CEN/TS 14780.
- Pesar as caixas de cartão (m_x) e colocar as diferentes fracções de biomassa nessas caixas previamente identificadas com o código da amostra.
- Pesar as caixas de cartão com as respectivas amostras de biomassa (m_0). Caso o peso seja superior a 10 g , utilizar balança com sensibilidade até $0,01 \text{ g}$.
- Colocar as caixas de cartão destapadas com as respectivas amostras num local coberto e à sombra ($T < 40 ^\circ\text{C}$).
- Voltar a pesar as caixas de cartão com as respectivas amostras (m_1), com periodicidade semanal, até obter uma massa constante. O tempo de secagem é normalmente entre 2 a 3 semanas.

B) Determinação da humidade total:

- Colocar as caixas de petri e respectivas tampas, previamente identificadas com o código das amostras, na estufa a uma temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$.
- Retirar da estufa as caixas de petri com tampa e colocar no exsicador para arrefecer até à temperatura ambiente.
- Pesar as caixas de petri com tampa (m_t), até a massa ficar constante, numa balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Colocar cerca de 3 g de amostra na caixa de petri (m_2) e uniformizar a sua dispersão de forma a não exceder os $0,2 \text{ g/cm}^2$ e pesar na balança.
- Colocar a caixa de petri com amostra descoberta e a respectiva tampa na estufa a uma temperatura de $(105 \pm 2) ^\circ\text{C}$ durante 60 minutos.
- Retirar da estufa a caixa de petri com a amostra seca e colocar a respectiva tampa.
- Deixar arrefecer num exsicador com sílica até atingir a temperatura ambiente.
- Pesar (m_3) e repetir a secagem durante períodos de 60 minutos até obter uma massa constante (a variação não deve exceder 0,2%). O tempo de secagem é normalmente 2 ou 3 horas.

Cálculos:

- Cálculo do teor de humidade total, na base tal e qual, expresso em percentagem de massa:

$$H_{ar} = \frac{m_0 - m_1}{m_0 - m_x} \times 100$$

$$H_{105} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_t} \times 100$$

$$H_T = H_{ar} + H_{105} \times \left(1 - \frac{H_{ar}}{100}\right)$$

Onde:

H_{ar} – Humidade perdida na secagem ao ar [% btq]

m_0 – massa da caixa + amostra após corte [g btq]

m_1 – massa da caixa + amostra seca ao ar [g bsar]

m_x – massa da caixa [g]

H_{105} – Humidade perdida na secagem a $105 ^\circ\text{C}$ [% bsar]

m_t – massa da caixa de petri [g]

m_2 – massa da caixa de petri + amostra antes da estufa [g bsar]

m_3 – massa da caixa de petri + amostra depois da estufa [g bs]

H_T – Humidade total da amostra [% btq]

3. Determinação do teor de cinza

(adaptado da norma CEN/TS 14775, 2004b)

Material laboratorial:

- Cadinhos de porcelana.
- Mufla com capacidade de manter níveis de temperatura pretendidos, com distribuição uniforme e dentro dos tempos de aquecimento desejados.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Exsicador.
- Tijolo ou grelha metálica.
- Luva resistente ao calor.

Preparação das amostras de biomassa:

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2$ mm) e homogeneizada (CEN/TS 14780) e retiradas da determinação do teor de humidade total na estufa, ou seja, amostras secas (CEN/TS 14774-3).

Procedimento experimental:

- Identificar o cadinho com o código da amostra de biomassa.
- Calcinar o cadinho na mufla à temperatura de (550 ± 10) °C durante pelo menos 60 minutos.
- Remover o cadinho da mufla, protegendo a mão com uma luva resistente ao calor.
- Repousar o cadinho sobre um tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos e de seguida transferi-lo para o exsicador.
- Pesar o cadinho (m_c) na balança com precisão de 0,1 mg, após arrefecer até à temperatura ambiente.
- Colocar cerca de 1 g de amostra no cadinho e uniformizar a sua dispersão de forma a não ultrapassar $0,1 \text{ g/cm}^2$ de área de fundo do cadinho.

- Pesar o conjunto cadinho + amostra (m_4) na balança e de seguida colocar na mufla fria.
- Aumentar a temperatura uniformemente até aos 250 °C na mufla durante pelo menos 50 minutos. Manter esta temperatura durante 60 minutos.
- Voltar a aumentar a temperatura uniformemente até aos (550 ± 10) °C durante pelo menos 60 minutos. Manter esta temperatura durante pelo menos 2 horas.
- Retirar o cadinho com a cinza da mufla com o mesmo cuidado e procedimento anterior, deixando arrefecer sobre o tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos. O transporte do cadinho com cinza deve ser cuidadoso para não perder cinza através de correntes de ar e/ou outros possíveis distúrbios.
- Transferir o cadinho com cinza para o exsiccador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
- Pesar o conjunto cadinho + cinza (m_5) na balança.
- Se houver suspeita de que a combustão foi incompleta, então voltar a colocar o cadinho com cinza na mufla à temperatura de (550 ± 10) °C durante períodos de 30 minutos e pesar até a massa apresentar variação igual ou inferior a 0,2 mg.

Cálculo:

- Cálculo do teor de cinza, na base seca, expresso em percentagem de massa:

$$A_d = \frac{m_5 - m_c}{m_4 - m_c} \times 100$$

Onde:

A_d – teor de cinza [% bs]

m_c – massa do cadinho [g]

m_4 – massa do cadinho + amostra antes da mufla [g bs]

m_5 – massa do cadinho + cinza depois da mufla [g bs]

4. Determinação do teor em matéria volátil

(adaptado da norma CEN/TS 15148, 2005d)

Material laboratorial:

- Cadinhos cilíndricos de sílica, com as respectivas tampas bem ajustadas. A folga horizontal entre a tampa e o cadinho não deve ser maior que 0,5 mm. Os cadinhos devem ter a capacidade de conter 10 a 14 g de amostra.
- Mufla com capacidade de manter uma temperatura uniforme de $(900 \pm 10) ^\circ\text{C}$. Deve ter uma capacidade de aquecimento, de modo a que, a temperatura inicial $(900 \pm 10) ^\circ\text{C}$ seja recuperada em 4 minutos depois da inserção das amostras frias, sendo a temperatura medida com um termopar.
- Termopar embainhado, com as junções o mais próximas possíveis do centro da câmara de aquecimento da mufla. Termopar não embainhado e com comprimento suficiente para alcançar o centro da câmara de aquecimento da mufla, sendo usado para a calibração.
- Suporte metálico para 4 cadinhos.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Exsiccador.
- Tijolo ou grelha metálica.
- Luva resistente ao calor.

Preparação das amostras de biomassa:

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780) e retiradas da determinação do teor de humidade total na estufa, ou seja, amostras secas (CEN/TS 14774-3).

Procedimento experimental:

- Verificar se a temperatura da mufla se encontra calibrada através do termopar não embainhado calibrado, em intervalos de tempo regulares. Caso seja necessário, calibrar a mufla.
- Colocar o cadinho no suporte metálico.
- Colocar o suporte no centro da câmara da mufla e calcinar o cadinho e respectiva tampa à temperatura de $(900 \pm 10) ^\circ\text{C}$ durante 7 minutos.

- Remover o suporte com cadinho e tampa da mufla, protegendo a mão com uma luva resistente ao calor. Ter cuidado ao retirar o suporte e a tampa da mufla, para não deixar cair.
- Repousar o suporte sobre um tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos e de seguida transferi-lo para o exsicador.
- Retirar o cadinho com tampa do suporte, após arrefecer até à temperatura ambiente, e pesar (m_p) na balança com precisão de 0,1 mg.
- Identificar o cadinho com o código da amostra e colocar cerca de 1 g de amostra no cadinho.
- Tapar o cadinho com a respectiva tampa e bater levemente a base do cadinho sobre uma superfície sólida, plana e limpa, até que a amostra fique espessa no fundo do cadinho.
- Pesas o conjunto cadinho + tampa + amostra (m_6) na balança.
- Colocar o cadinho com a amostra e tampa no suporte metálico e introduzi-lo na mufla à temperatura de $(900 \pm 10) ^\circ\text{C}$ durante $7 \text{ min} \pm 5 \text{ s}$. Assegurar que a tampa se encontra bem ajustada ao cadinho.
- Retirar o suporte metálico com o cadinho da mufla, com o mesmo cuidado e procedimento anterior, deixando arrefecer sobre o tijolo ou grelha metálica durante 5 a 10 minutos. O transporte do suporte e cadinho deve ser cuidadoso para não partir o material ou perder resíduo.
- Transferir o suporte para o exsicador e deixar arrefecer até atingir a temperatura ambiente.
- Pesas o conjunto cadinho + tampa + resíduo (m_7) na balança.

Cálculo:

- Cálculo do teor em matéria volátil, na base seca, expresso em percentagem de massa:

$$V_d = \frac{m_6 - m_7}{m_6 - m_p} \times 100$$

Onde:

V_d – teor em matéria volátil [% bs]

m_p – massa do cadinho + tampa [g]

m_6 – massa do cadinho + tampa + amostra antes da mufla [g bs]

m_7 – massa do cadinho + tampa + resíduo depois da mufla [g bs]

5. Determinação do poder calorífico superior numa bomba calorimétrica

(adaptado de CAL2k-ECO Handbook – Digital Data Systems, 2008)

Material laboratorial:

- Calorímetro (CAL2k-ECO).
- Posto de abastecimento de oxigénio (CAL2k-3).
- Bomba ou vaso (CAL2k-4).
- Garrafa de oxigénio industrial, comprimido.
- Cadinhos.
- Fio de algodão, fio metálico e pinça.
- Suporte para a tampa da bomba.
- Pega metálica para a bomba.
- Escova de arame.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 1 mg.
- Solução de Na_2CO_3 (100 g/L).
- Pellets de ácido benzóico.
- Computador.
- Teclado para o calorímetro.
- Cabo de terra.

Precauções:

A) Com o calorímetro:

- A câmara de medição do calorímetro não deve estar exposta a mudanças drásticas de temperatura.
- Ter atenção à prevenção de choques eléctricos.
- Não abrir o painel traseiro, a menos que o cabo de alimentação de energia esteja desligado.
- Tomar o devido cuidado no manuseamento do calorímetro, mesmo após o cabo de alimentação de energia ter sido desligado, pois as tensões eléctricas perigosas irão estar sempre presentes no interior do calorímetro.

- CERTIFICAR A BOA LIGAÇÃO À TERRA. Como o CAL2K-ECO é alimentado com DC, tem de ser feita uma ligação à terra extra alimentação eléctrica.

B) Com o posto de abastecimento de oxigénio:

- O posto de abastecimento de oxigénio deve estar bem seguro sobre uma mesa, sem perturbações ou inclinações.
- Ligar um tubo flexível próprio para alta pressão entre o posto e redutor da garrafa de oxigénio, sem curvas acentuadas ou obstruções.
- Verificar o tubo de pressão (de nylon) em relação a danos mecânicos, antes de aplicar pressão.
- Não usar nenhum outro tipo de tubo a não ser os tubos de alta pressão.

C) Com a bomba:

- A pressão na bomba foi testada a 30 MPa, de acordo com as normas internacionais.
- A rosca está sujeita a desgaste e a outros danos, pelo que deve ser inspeccionada regularmente, verificando se há folga excessiva.
- Uma bomba que esteja com folga ou com a rosca desgastada é perigosa, pelo que deve ser logo substituída.
- A bomba deve ser enviada a cada 12 meses para o agente de verificação.
- Verificar o estado de conservação dos anéis de borracha “o-ring” que se encontram na tampa da bomba e caso estejam danificadas, substitui-las.
- Não expor nenhuma parte do corpo do operador sobre o calorímetro com a bomba, durante o ensaio de determinação do poder calorífico superior (PCS) da amostra.
- Não operar com uma bomba pouco segura.
- Não permitir o contacto de água ou outras substâncias líquidas com a base da bomba.
- Não mergulhar a bomba em água fria aquando do arrefecimento. O arrefecimento deve ser sempre em condições naturais (à temperatura ambiente).

Preparação das amostras de biomassa:

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 0,1$ mm) e homogeneizada (CEN/TS 14780), podendo ser retiradas da determinação do teor de humidade total na estufa, ou seja, amostras secas (CEN/TS 14774-3).

- As partículas de biomassa devem ser agregadas de modo a formar uma pellet ou então usar uma cápsula gelatinosa.

Ou

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780) e retiradas da determinação do teor de humidade total na estufa, ou seja, amostras secas (CEN/TS 14774-3).

- Amostras de biomassa trituradas para tamanho inferior a 2 mm são bem queimadas sem ser necessário o auxílio de uma cápsula gelatinosa, carregando a bomba à pressão de 20 bar.

Procedimento experimental:

A) Preparação da bomba:

A bomba tem uma capacidade para um volume de 220 mL de oxigénio, permitindo a combustão de uma amostra de 0,5 g de carvão com um PCS de 30 MJ/kg, aproximadamente.

O aumento de temperatura na bomba, após queima de 0,5 g de ácido benzóico é de 9 °C, aproximadamente. Testes práticos demonstraram que pode ser queimado até 0,8 g de ácido benzóico, sem afectar a precisão.

A base da bomba contém o microprocessador que vai armazenar permanentemente toda a informação pertinente, nomeadamente o número de identificação da bomba (BN), a calibração (CA), a data do ensaio, resultados do PCS, etc. Posteriormente, esta informação pode ser acedida no computador através do ficheiro Excel do respectivo ensaio de determinação do PCS. Por isso, todos os cuidados devem ser tidos em conta com este equipamento, assegurando sempre a protecção, em especial, da base da bomba.

Os sensores de temperatura estão localizados em oito locais dentro das paredes, de forma cilíndrica, da bomba.

- Verificar a despressurização da bomba com a cápsula “defiller cap”, caso tenha sido usada anteriormente:

- Na despressurização ouve-se o sopro do gás a sair.

- Se a tampa da bomba não desenroscar facilmente, então a bomba está sob pressão.

- Abrir a bomba e limpar o interior utilizando uma toalha de papel e a escova de arame, garantindo que não são deixadas fibras no interior da bomba nem outros resíduos. A bomba deve ser sempre limpa após cada ensaio calorimétrico.

- Para amostras de biomassa trituradas (em pó), deve-se retirar o anel de borracha “o-ring” inferior do eléctrodo central.
- Remover e limpar o cadinho com escova de arame. Cadinhos velhos ou danificados devem ser descartados e não utilizados.
- Inspeccionar o fio de arame que liga os eléctrodos e substituí-lo caso seja necessário.
- Colocar a tampa da bomba com os respectivos eléctrodos no suporte específico para a montagem do fio de arame que une os dois eléctrodos e do fio de algodão que faz o contacto do arame com a amostra de biomassa.
- Dar um nó sobre o arame e enrolar o fio de algodão à volta deste, com a ajuda de uma pinça, de forma a tocar na amostra de biomassa.
- Colocar o cadinho com a amostra previamente pesada no suporte dentro da bomba, assegurando que o fio de algodão toca na amostra. Ter cuidado para não agitar a amostra no cadinho com o fio de algodão.
- Inserir a montagem do eléctrodo com o cadinho para dentro da bomba, tendo cuidado de limpar o anel de borracha e a respectiva sede.
- Enroscar a tampa na bomba com suavidade, não apertando em demasia.

B) Abastecimento da bomba com oxigénio comprimido:

A base plástica deve ser ajustada de modo que a válvula da bomba esteja directamente abaixo do bocal do posto de abastecimento de oxigénio. Esta é ajustada na fábrica e não deve ser necessário ajustar novamente. No entanto, se o ajustamento for necessário, o procedimento será o seguinte:

- Desapertar os parafusos que mantêm o disco de plástico à base.
- Colocar a bomba no disco e baixar a alavanca do posto de abastecimento de oxigénio, assegurando que o bocal se encaixa na válvula da bomba até que a alavanca feche até baixo completamente.
- Apertar os parafusos do disco por baixo.

A taxa de enchimento da bomba deve ser ajustada também. Este é feito através do parafuso do lado direito do manómetro. Esse parafuso é ajustado na fábrica, de modo a que a bomba atinja a 3 MPa (30 bar) em 45 segundos.

- Rodando o parafuso para dentro irá reduzir o fluxo de oxigênio e assim, a bomba irá levar mais tempo para ser preenchida. Rodando o parafuso para fora, o fluxo aumenta e o tempo de enchimento diminui. O tempo de enchimento deve variar entre 30 a 60 segundos.
- Colocar a bomba debaixo do posto de abastecimento de oxigênio.
- Encher a bomba com oxigênio à pressão de 30 bar para a calibração e a 20 bar para amostras de biomassa.
- A pressão no regulador da garrafa deve ser aumentada gradualmente até atingir a pressão de enchimento desejada, de modo a bomba não sobrecarregar.
- Retirar a bomba do posto de abastecimento de oxigênio e deixar estabilizar durante 1 minuto, antes de inseri-lo no calorímetro.

Nota: A pressão recomendada para amostras de biomassa trituradas em pó é de 15 bar, mas para compensar a perda de pressão durante a retirada da bomba do posto de abastecimento, a pressão a utilizar deverá ser de 20 bar.

C) Operação com o calorímetro:

- Ligar o calorímetro e abrir a tampa.
- Verificar se o computador se encontra ligado ao calorímetro (porta 1) e o CAL2K CALORIMETER está a ser executado.

Usando o teclado ligado ao calorímetro (a negrito estão os comandos a introduzir):

- Indicar o número único de identificação da bomba (**BN** = 1-255) e do calorímetro (**CN** = 1-255).
- Inserir a data (**DA** = MM.AA) e hora (**TI** = HH.MM).
- Identificar as unidades do PCS (**UN** = **M** ou seja em MJ/kg).
- Inserir a voltagem (**FV** = 25-30 volts), normalmente insere-se 26 volts. A voltagem recomendada é de 25 a 30 volts, de forma a não reduzir a vida útil do fio de arame.
- Identificar as amostras no calorímetro, introduzindo através do teclado um código com 5 dígitos (**SI** = 00000 – 65535).
- Pesar, aproximadamente, 0,4 g de amostra de biomassa no cadinho.
- Inserir a massa, em g, no calorímetro (**MA** = xx.x).

Factor de correcção: energia libertada – CORR 2 / massa, em que CORR 2 é a constante para o algodão, fio e ácido nítrico. Este factor não está relacionado com a massa de amostra.

- Introduzir a bomba no calorímetro e fechar a tampa.
- Verificar através do software no pc se a temperatura da bomba (“temperature”) se encontra dentro do limite máximo (“Max”) e mínimo (“Min”) indicados no gráfico da temperatura (“temperature curve”). Caso ultrapasse estas margens, a bomba deve ser retirada de imediato do calorímetro e deixar arrefecer durante mais tempo à temperatura ambiente.

NOTA: Podem-se verificar todos os parâmetros de operação do calorímetro, usando os seguintes comandos de teste:

T1 – Indica a temperatura ambiente, em °C.

T2 – Indica a temperatura da bomba, em °C.

T3 – Indica a voltagem, em volts.

T4 – Indica se o calorímetro está correctamente fechado (“up ” – tampa para cima, ou seja, calorímetro aberto; “down” – tampa para baixo, ou seja, calorímetro fechado) e se a ligação do fio de arame aos eléctrodos ainda permanece (“in” – o fio de arame está ligado aos eléctrodos; “out” – o fio de arame não está ligado aos eléctrodos).

T5 – Mostra as horas no formato HH.MM.SS (hora, minutos, segundos).

T6 – Mostra o preenchimento do LCD do calorímetro, ou seja, verifica se todas as conexões ao mostrador LCD estão a funcionar correctamente. Se o LCD estiver a funcionar correctamente, este fica com a tela completamente em preto.

T7 – Indica a voltagem na alimentação, em volts. Esta deve estar entre 9 a 9,5 volts.

T8 – Indica a diferença (variação) de temperatura na bomba, em °C.

T9 – Para sair dos comandos anteriores.

D) Após o ensaio calorimétrico:

- Após o calorímetro mostrar o valor do PCS (em MJ/Kg bs), abrir a tampa do calorímetro e retirar a bomba com o auxílio da pega metálica.
- Despressurizar a bomba com a “defiller cap” e desenroscar a tampa.
- Retirar o cadinho e limpá-lo com a escova de arame.
- Limpar a bomba por dentro com toalha de papel. Ter o cuidado de secar devidamente.

- Se a bomba estiver manchada ou com resíduos que não saíram com a escova, então lava-la com cerca de 10 mL da solução de carbonato de sódio (100 g/L).
- Após 5 determinações verificar se o arame e os o-ring's do eléctrodo se encontram nas devidas condições, caso contrário, devem ser substituídos. Aconselha-se que ao fim de 15 determinações, os o-ring's sejam substituídos.
- A bomba deve ser arrefecida à temperatura ambiente durante 20 a 30 minutos. A tampa do calorímetro deve continuar aberta, de forma a arrefecer também. A temperatura da bomba deve ter diminuído até 10 °C acima da temperatura ambiente, caso contrário, aumentar o tempo de arrefecimento.

Caracterização das fases do ciclo de determinação do PCS das amostras de biomassa:

Prepare – preparação, carregamento com oxigénio e introdução da bomba no calorímetro.

INITIAL – durante 10 minutos, após o enchimento, para estabilização da temperatura.

FIRING – a voltagem pré-definida é aplicada ao fio de arame (metálico) que faz contacto com a amostra através do fio de algodão. Se falhar ou não houver amostra no cadinho, aparecerá no visor do calorímetro a mensagem “MISFIRE” e o ensaio é abortado.

MAIN – durante 10 minutos, após a combustão, é medida a evolução da temperatura.

DONE – o resultado do PCS é apresentado no visor do calorímetro e armazenado no computador, estando os dados disponíveis em ficheiro Excel.

END – abrir a tampa do calorímetro e o operador é solicitado a retirar a bomba do calorímetro.

COOL – despressurizar, abrir a bomba e deixar arrefece-la à temperatura ambiente.

E) Conclusão da actividade experimental:

- Desligar o calorímetro, deixando a tampa fechada, e balança.
- Deixar a bomba repousada no posto de abastecimento, com tampa enroscada e com a alavanca virada para cima.
- Remover a restante pressão de oxigénio que permaneceu no tubo de nylon e fechar a garrafa de oxigénio.
- Retirar os ficheiros Excel do computador com os dados de todos os ensaios calorimétricos realizados.

F) Calibração da bomba:

Aconselha-se a calibração da bomba ao fim de 15 ensaios calorimétricos.

- Pesar a pellet de ácido benzóico na balança. Inserir a massa, em g, através do teclado do calorímetro (**MA** = xx.x).
- Confirmar o valor do poder calorífico do ácido benzóico (**CV**) CV/ 26,454 MJ/Kg.
- Inserir **CA = 1** (significa primeira calibração) através do teclado do calorímetro. Aparecerá “c” no visor do calorímetro que significa que, a calibração está em curso.
- Preparar a bomba e colocá-la no calorímetro, fechando a tampa.
- Observar a duração da fase “INITIAL” (10 minutos antes da ignição).
- Observar o tempo da fase “MAIN” (duração de 10 minutos).
- Quando aparecer a mensagem “calibration done”, significa que a calibração está concluída e a informação foi armazenada na memória da bomba.
- Abrir a tampa e retirar a bomba do calorímetro com auxílio da pega metálica.

Factor não-linear:

- Calibrar com ácido benzóico, a operar a menor temperatura ambiente.
- Seguir o mesmo procedimento para outra amostra de ácido benzóico e inserir **CA = 2** (segunda calibração).

A segunda calibração deve ter pelo menos uma diferença de temperatura de 4 °C em relação à primeira, caso contrário o factor é definido para zero. Não arrefecer a bomba entre a primeira e a segunda calibração. O valor é guardado para a bomba desde que seja inferior a 0,0625.

Manutenção e correcção de possíveis erros:

- Os cadinhos novos devem ser calcinados na mufla a 800 °C durante 10 minutos, posteriormente devem ser calcinados quando apresentarem carvão.
- Deve-se usar 10 mL de solução de carbonato de sódio (100 g de carbonato de sódio em 1L de água bidestilada) para lavagens da bomba. Esta neutraliza o ácido sulfúrico em amostras de carvão e prolonga a vida útil da bomba.

- Caso ocorra entupimento ou bloqueio do eléctrodo central, desmontar e polir a extremidade superior do eléctrodo com lixa fina. O furo na guia do eléctrodo da tampa da bomba pode ser rectificadado com uma broca de 2 mm, usada manualmente.
- Sempre que houver suspeitas de fuga de oxigénio na bomba, colocar umas gotas de água com sabão, com o auxílio de uma pipeta de Pasteur, junto ao eléctrodo central. Se houver borbulhamento da água com formação de espuma, então existe fuga. Tentar resolver a situação desmontando o eléctrodo e limpando-o. Em último recurso, rectificar o furo na guia do eléctrodo com uma broca de 2 mm, como descrito no tópico anterior.
- Quando aparece a mensagem “NO FIRING WIRE” no LCD do calorímetro, deve-se retirar, despressurizar e abrir a bomba. De seguida, verificar se o arame se encontra ligado aos dois eléctrodos ou se está danificado (substituir por um fio novo, caso esteja danificado). Se o fio de arame estiver em condições e ligado aos dois eléctrodos, então deve-se limpar, cuidadosamente, com uma toalha de papel a base e respectivos parafusos que se encontram no interior do calorímetro e que fazem contacto com a base da bomba.
- Se a amostra de biomassa for difícil de queimar, ou seja, se tiver baixo PCS, então uma alternativa é misturar a amostra com uma pellet de ácido benzóico. Outra alternativa é colocar a amostra numa cápsula gelatinosa.

6. Determinação de elementos solúveis da biomassa: Cloreto, Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio

(adaptado da norma CEN/TS 15105, 2005c)

Material laboratorial:

- Autoclave com capacidade de controlar a temperatura a $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$.
- Frascos com rolha de enroscar, em plástico termoresistente de policarbonato, e de capacidade 100 mL.
- Balões volumétricos, pipetas graduadas e volumétricas. Evitar sempre que possível a utilização de material de vidro ou, caso seja necessário, utilizar por períodos de tempo curtos.
- Sistema de filtração por vácuo.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Frascos com rolha de enroscar, em plástico PE (polietileno) ou PP (polipropileno), e de capacidade 100 mL.
- Filtros com poros de $0,45 \mu\text{m}$.

Reagentes:

- Água desionizada para a autoclave.
- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavagem do material de laboratório.
- Ácido nítrico (HNO_3), 65% (w/w).
- Ácido clorídrico (HCl) 1:1.

Preparação das amostras de biomassa:

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2 \text{ mm}$) e homogeneizada (CEN/TS 14780) e retiradas da determinação do teor de humidade total na estufa, ou seja, amostras secas (CEN/TS 14774-3).

Ou

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, triturada ($d < 2 \text{ mm}$), homogeneizada (CEN/TS 14780) e seca ao ar no laboratório, ou seja, amostras secas ao ar.

Procedimento experimental:

- Pesar cerca de 1 g de amostra de biomassa (m) na balança analítica com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Transferir a massa pesada para um frasco de polycarbonato previamente seco e lavado com água destilada.
- Adicionar 50 mL de água bidestilada ao frasco e agitar o conteúdo com devido cuidado.
- Rolhar o frasco sem apertar em demasia.
- Realizar um teste em branco com 50 mL de água bidestilada. Este teste avalia os teores dos elementos nos reagentes e a contaminação proveniente dos equipamentos e da atmosfera do laboratório. O valor do branco obtido deve ser subtraído do valor na amostra. Esta contribuição não deverá ser quantitativamente significativa, se for mais que 30 % do resultado, o valor do branco deve ser relatado e o uso dos reagentes de alta qualidade ser considerado.
- Preparar a autoclave, enchendo-a com água desionizada até alguns centímetros acima da resistência e programá-la para a temperatura de $(120 \pm 5) ^\circ\text{C}$ com duração temporal de 60 minutos. Verificar se a torneira do esgoto se encontra fechada.

- Introduzir o frasco com o respectivo conteúdo para dentro da autoclave e fechar devidamente a respectiva tampa.
- Após os 60 minutos concluídos, abrir a torneira do condensador e de seguida a do esgoto até reduzir a pressão no interior da autoclave a zero.
- Retirar os frascos da autoclave e deixá-los arrefecer à temperatura ambiente durante 30 a 45 minutos. Não abrir os frascos antes ou durante o arrefecimento.
- Preparar o sistema de vácuo, lavando previamente o material com água destilada, e estabelecer a ligação da mangueira a uma torneira de água.
- Abrir o frasco e filtrar, em vácuo, o conteúdo para um balão volumétrico de 100 mL. Utilizar filtros com poros de 0,45 µm. Em alternativa, poderá ser utilizada uma seringa com filtros de 0,45 µm de porosidade.
- Lavar as paredes interiores do frasco com várias porções de água bidestilada e filtrar, de modo a remover quantidades de amostra que possam ter ficado no recipiente.
- Encher o balão volumétrico com as lavagens anteriores e adicionar água bidestilada até perfazer os 100 mL (V).
- Determinar a concentração de cloreto pelo método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.
- Lavar os frascos de PE ou PP com solução de HCl 1:1 e, por fim, lavar várias vezes com água destilada.
- Transferir o conteúdo do balão volumétrico para os frascos de plástico e acidificar com 1,5 mL HNO₃/L. Enrolhar e armazenar no frigorífico os recipientes.
- Determinar o conteúdo de Ca, Mg e Na por espectrofotometria de absorção atómica.
- Determinar o conteúdo de K por espectrofotometria de emissão atómica.

Cálculo:

- Cálculo da concentração dos elementos solúveis na solução extraída, expressa em ppm (mg/Kg) na base seca:

$$C_i = \frac{(C - C_0) \times V}{m}$$

Onde:

C_i – concentração do elemento *i* solúvel na solução extraída em base seca [ppm bs]

C – concentração do elemento *i* na solução extraída [mg/L]

C_0 – concentração do elemento i na solução extraída do branco [mg/L]

V – volume de solução extraída [mL]

m – massa de amostra [g bs]

7. Determinação de elementos totais da biomassa: Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio

(adaptado da norma CEN/TS 15290, 2006)

Material laboratorial:

- Placa de aquecimento equipada com banho-de-areia e com capacidade de controlar a temperatura de pelo menos $(100 \pm 10) ^\circ\text{C}$.
- Recipientes de teflon com tampa, resistentes ao aquecimento e á acção de ácidos (como o HF).
- Balões volumétricos, funil de vidro, pipetas volumétricas e graduadas. Evitar sempre que possível a utilização de material de vidro ou, caso seja necessário, utilizar por períodos de tempo curtos.
- Balança com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.
- Frascos com rolha de enroscar, em plástico PE (polietileno) ou PP (polipropileno), e de capacidade 100 mL.

Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavagem do material de laboratório.
- Ácido nítrico (HNO_3), 65% (w/w).
- Peróxido de hidrogénio (H_2O_2), 30% (w/w).
- Ácido fluorídrico (HF), 40% (w/w).
- Ácido bórico (H_3BO_3), 4% (w/w) – diluir 4 g de H_3BO_3 em 100 mL de água bidestilada.
- Ácido clorídrico (HCl) 1:1.

Preparação das amostras de biomassa:

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, previamente seca ao ar, triturada ($d < 2$ mm) e homogeneizada (CEN/TS 14780) e retiradas da determinação do teor de humidade total na estufa, ou seja, amostras secas (CEN/TS 14774-3).

Ou

- Biomassa subdividida em partes verdes e castanhas, triturada ($d < 2$ mm), homogeneizada (CEN/TS 14780) e seca ao ar no laboratório, ou seja, amostras secas ao ar.

Procedimento experimental:

- Realizar um teste em branco com 50 mL de água bidestilada. Este teste avalia os teores dos elementos nos reagentes e a contaminação proveniente dos equipamentos e da atmosfera do laboratório. O valor do branco obtido deve ser subtraído do valor na amostra. Esta contribuição não deverá ser quantitativamente significativa, se for mais que 30 % do resultado, o valor do branco deve ser relatado e o uso dos reagentes de alta qualidade ser considerado.

- Pesar de 400 a 500 mg de amostra de biomassa seca (m) na balança analítica com sensibilidade de pelo menos 0,1 mg.

- Lavar os recipientes de teflon com uma solução de HCl 1:1 e, por fim, lavar várias vezes com água destilada.

- Transferir a massa pesada para o copo de digestão previamente seco e lavado.

- Adicionar 3 mL de H_2O_2 (30%) ao conteúdo do recipiente e esperar entre 1 a 5 minutos.

- Adicionar 8 mL de HNO_3 (65%) ao conteúdo do recipiente anterior.

- Adicionar 0,5 mL de HF (40%) ao conteúdo do recipiente anterior.

- Agitar suavemente o recipiente de teflon, tapá-lo com a respectiva tampa e esperar durante 10 minutos. Verificar sempre se o conteúdo do copo não sai para fora.

- Preparar a placa de aquecimento com o banho-de-areia e manter à temperatura de (100 ± 10) °C.

- Colocar o recipiente com amostra + ácidos a digerir, com refluxo, no banho-de-areia durante 4 horas. Fazer a digestão dentro da hotte e agitar de vez em quando o conteúdo do recipiente.

- Aumentar a temperatura para (120 ± 10) °C e deixar a digestão ocorrer durante pelo menos 6 horas até a cor amarelada desaparecer. Agitar o conteúdo do recipiente de vez em quando.

-
- Retirar o recipiente do banho-de-areia e arrefecer à temperatura ambiente durante cerca de 45 minutos.
 - Adicionar 5 mL de H_3BO_3 (4%) ao conteúdo do recipiente para neutralizar o HF.
 - Voltar a colocar o recipiente com tampa no banho-de-areia à temperatura de $(120 \pm 10)^\circ\text{C}$ durante 1 a 2 horas.
 - Retirar o recipiente da digestão a quente e arrefecer à temperatura ambiente durante cerca de 45 minutos.
 - Transferir o conteúdo do recipiente para um balão volumétrico de 100 mL e lavar várias vezes as paredes interiores do copo de teflon com água bidestilada, transferindo as lavagens para o balão até perfazer os 100 mL (V).
 - Lavar os frascos de PE ou PP com solução de HCl 1:1 e, por fim, lavar várias vezes com água destilada.
 - Transferir o conteúdo do balão volumétrico para os frascos de plástico de capacidade 100 mL. Enrolhar e armazenar no frigorífico os recipientes.
 - Determinar o conteúdo de Ca, Mg e Na por espectrofotometria de absorção atómica.
 - Determinar o conteúdo de K por espectrofotometria de emissão atómica.

Cálculo:

- Cálculo da concentração dos elementos totais da amostra de biomassa, expressa em ppm (mg/Kg) na base seca:

$$C_i = \frac{(C - C_0) \times V}{m}$$

Onde:

C_i – concentração do elemento i total na solução da amostra digerida em base seca [ppm bs]

C – concentração do elemento i na solução da amostra digerida [mg/L]

C_0 – concentração do elemento i na solução do branco [mg/L]

V – volume de solução da amostra digerida [mL]

m – massa de amostra [g bs]

8. Método do eléctrodo selectivo de ião cloreto

(adaptado de PEC, sem data)

Material laboratorial:

- Agitador magnético.
- Medidor de pH/mV.
- Eléctrodo de ião cloreto, cat. n.º CL01501, com electrólito de enchimento.
- Balões de erlenmeyer de 150 mL, balões volumétricos e pipetas volumétricas.

Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavagem do material de laboratório.
- ISA (NaNO_3) 5 M: encher um balão volumétrico de 200 mL com 100 mL de água bidestilada e adicionar 85 g de NaNO_3 . Agitar a mistura até dissolver o nitrato de sódio e de seguida, perfazer com água bidestilada até à capacidade do balão (200 mL).
- Padrão Cl^- 1000 ppm: encher um balão volumétrico de 1000 mL com 500 mL de água bidestilada e adicionar 1,65 g de NaCl previamente seco na estufa a 140 °C. Agitar a mistura até dissolver o sal e de seguida, perfazer com água bidestilada até à capacidade do balão (1000 mL).
- Padrão combinado de Na (100 ppm), K (200 ppm) e Cl (335,7 ppm): num balão volumétrico de 50 mL adicionar 5 mL de solução stock de Na (1000 ppm), 10 mL de solução stock de K (1000 ppm) e perfazer com água bidestilada até à capacidade do balão (50 mL). A solução stock de Na (1000 ppm) é preparada a partir de 2,542 g de NaCl, previamente seco na estufa a 140 °C, adicionando água bidestilada até à capacidade de um balão volumétrico de 1 L. A solução stock de K é preparada a partir de 1,907 g de KCl, previamente seco na estufa a 110 °C, adicionando água bidestilada até à capacidade de um balão volumétrico de 1 L.
- Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 10 N.

Preparação do eléctrodo:

- Colocar uma gota de água destilada no papel polish e polir a ponta do eléctrodo, rodando suavemente.
- Lavar exteriormente, com água destilada, o eléctrodo.

- Encher o eléctrodo com solução electrólito até perto do orifício.
- Preparar um padrão de concentração 335,7 ppm Cl^- num balão volumétrico de 200 mL, adicionando 71,1 mL da solução padrão de Cl^- (1000 ppm). Guardar o eléctrodo por alguns dias no volume de 200 mL de padrão.
- Armazenar o eléctrodo seco com a respectiva tampa de borracha.

Procedimento experimental:

- Se as amostras tiverem concentração elevada (superior a 10 ppm), então preparar padrões em balões volumétricos de 100 mL com concentrações de 10, 100 e 1000 ppm, adicionando 1, 10 e 100 mL da solução padrão de Cl^- (1000 ppm), respectivamente.
- Transferir os padrões para erlenmeyers de 150 mL, adicionando 2 mL de ISA.
- Agitar a solução do erlenmeyer através do agitador magnético e mergulhar o eléctrodo na solução. As leituras com o eléctrodo devem ser realizadas a partir do padrão de concentração mais baixa.
- Apontar o valor do potencial medido (y), em mV, após a sua estabilização.
- Proceder do mesmo modo para a leitura nas amostras e padrão de 335,7 ppm Cl^- de volume 100 mL (V), com base no procedimento da norma CEN/TS 15105. Caso as amostras tenham sido preservadas em ácido nítrico, então deve-se adicionar, para além dos 2 mL de ISA, 0,2 mL de NaOH (10 N) para neutralizar o HNO_3 .
- Realizar um teste em branco com 100 mL de água bidestilada.

Cálculo:

- Cálculo da concentração de ião cloreto na solução, expressa em mg/L, partindo da construção da recta de calibração:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

x – \log_{10} (concentração de ião cloreto na solução em mg/L)

y – potencial medido na solução [mV]

a – declive da recta de calibração [-]

b – valor da ordenada na origem da recta de calibração [mV]

9. Método de espectrofotometria de absorção e emissão atômica: Sódio, Potássio, Cálcio e Magnésio

(adaptado de APHA, AWWA e WEF, 1995)

Material laboratorial:

- Espectrofotômetro de absorção/emissão atômica.
- Lâmpadas de Na ($\lambda = 589,0 \text{ nm}$), Mg ($\lambda = 285,2 \text{ nm}$) e Ca ($\lambda = 422,7 \text{ nm}$).
- Balões volumétricos, funil de vidro, pipetas volumétricas e graduadas. Evitar sempre que possível a utilização de material de vidro durante muito tempo.

Reagentes:

- Água bidestilada para a preparação de soluções.
- Água destilada para lavagem do material de laboratório.
- Água acidificada para preparação dos padrões de calibração e como água de diluição para metais: 1,5 mL HNO₃/L água bidestilada.
- Ar-Acetileno.
- Solução stock de Ca (1000 ppm).
- Solução stock de Mg (1000 ppm).
- Solução stock de Na (1000 ppm).
- Solução stock de K (1000 ppm).
- Solução de lantânio 25,0 g/L: num balão volumétrico de 1 L adicionar 58,65 g de La₂O₃, 250 mL de ácido clorídrico concentrado e água bidestilada até perfazer o volume de 1L. O ácido deve ser adicionado lentamente sobre o óxido de lantânio até este se dissolver completamente.

Preparação dos padrões intermédios:

- Padrão combinado de Na (100 ppm) e K (200 ppm): num balão volumétrico de 10 mL adicionar 1 mL de solução stock de Na (1000 ppm) e 2 mL de solução stock de K (1000 ppm) e água bidestilada até perfazer o volume de 100 mL.
- Padrão combinado de Ca (500 ppm) e Mg (50 ppm): num balão volumétrico de 20 mL adicionar 10 mL de solução stock de Ca (1000 ppm), 1 mL de solução stock de Mg (1000 ppm) e água bidestilada até perfazer o volume de 100 mL.

Digestão dos padrões intermédios:

- Digerir 10 mL dos padrões intermédios segundo o mesmo procedimento utilizado na determinação dos elementos totais, de acordo com a norma CEN/TS 15290.

- Concentração final dos padrões (volume inicial de padrões 10 mL e volume final de 100 mL):

Padrão combinado de Na (10 ppm) e K (20 ppm).

Padrão combinado de Ca (50 ppm) e Mg (5 ppm).

Procedimento experimental:

- Preparar uma gama de padrões combinados de 20 mL, utilizando a água acidificada para perfazer o volume dos balões, com as seguintes concentrações (no padrão combinado de Ca e Mg deve-se adicionar 2 mL de lantânio aos 20 mL de padrão):

Padrão combinado [ppm]		Volume a adicionar do padrão intermédio [mL]
Na	K	
0,125	0,25	1,25
0,25	0,5	2,5
0,5	1	5
0,75	1,5	7,5
1	2	10
1,5	3	15
Ca	Mg	
0,5	0,05	0,2
1	0,1	0,4
2	0,2	0,8
5	0,5	2
10	1	4
15	1,5	6

- Preparar um padrão combinado de ajuste de Ca (4 ppm) e Mg (0,4 ppm): num balão volumétrico de 50 mL adicionar 4 mL do padrão intermédio digerido de Ca (50 ppm) e Mg (5 ppm) e perfazer com água acidificada até aos 50 mL. Adicionar 5 mL de lantânio aos 50 mL de padrão.

- Preparar um padrão combinado de ajuste de Na (1,0 ppm) e K (2,0 ppm): num balão volumétrico de 50 mL adicionar 5 mL do padrão intermédio digerido de Na (10 ppm) e K (20 ppm) e perfazer com água acidificada até aos 50 mL.

- Realizar um teste em branco com 20 mL de água acidificada.

- Na determinação da concentração de Ca e Mg deve-se adicionar 2 mL de lantânio por cada 20 mL de amostra.
- Efectuar a optimização da leitura no espectrofotómetro através dos padrões de ajuste.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Ca a um comprimento de onda de 422,7 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Mg a um comprimento de onda de 285,2 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de absorção atómica, para o Na a um comprimento de onda de 589,0 nm.
- Proceder á leitura dos padrões e amostras, por espectrofotometria de emissão atómica, para o K a um comprimento de onda de 766,5 nm.

NOTA: efectuar as diluições necessárias com água acidificada, caso a leitura nas amostras ultrapasse a absorvância lida no padrão de maior concentração.

Cálculo:

- Cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L:

$$x = \frac{y - b}{a}$$

Onde:

x – concentração do metal na amostra [mg/L]

y – absorvância (absorção) ou intensidade (emissão) medida [-]

b – valor da ordenada na origem da recta de calibração [-]

a – declive da recta de calibração [-]

Caso a correlação se aproxime num polinómio de segundo grau, então o cálculo da concentração dos metais nas amostras, expressa em mg/L, é com base na seguinte equação de calibração com eixos trocados para facilitar o cálculo:

$$y = c_3 \times x^2 + c_2 \times x + c_1$$

Onde:

y – concentração do metal na amostra [mg/L]

x – absorvância (absorção) ou intensidade (emissão) medida [-]

ci – coeficientes do polinómio de calibração [-], i = 1, 2 e 3

Anexo D – Resultados experimentais

1. Precipitação

Tabela 16: Dados da precipitação acumulada no pluviómetro manual e na Estação da Estrada de Vagos.

Data	Tempo [dias]	Volume pluviómetro [mL]	Pn pluviómetro [mm H ₂ O]	Pn acumulada pluviómetro [mm H ₂ O]	Pn acumulada Vagos [mm H ₂ O]
01-11-2008	0	-	-	-	0,0
08-11-2008	7	0	0,0	0,0	6,4
16-11-2008	15	150	13,3	13,3	16,7
23-11-2008	22	0	0,0	13,3	0,7
30-11-2008	29	300	26,5	39,8	33,6
07-12-2008	36	760	67,3	107,1	63,8
14-12-2008	43	580	51,3	158,4	51,4
21-12-2008	50	25	2,2	160,6	6,7
28-12-2008	57	200	17,7	178,3	19,9
04-01-2009	64	480	42,5	220,8	46,9
11-01-2009	71	50	4,4	225,2	2,1
18-01-2009	78	340	30,1	255,3	27,5
25-01-2009	85	860	76,1	331,4	75,3
30-01-2009	90	680	60,2	391,6	47,0
01-02-2009	92	610	54,0	445,6	61,2
08-02-2009	99	700	61,9	507,5	65,9
15-02-2009	106	120	10,6	518,1	16,8
22-02-2009	113	0	0,0	518,1	1,9
08-03-2009	127	420	37,2	555,3	23,9
15-03-2009	134	0	0,0	555,3	0,3
22-03-2009	141	0	0,0	555,3	-
29-03-2009	148	0	0,0	555,3	-
12-04-2009	162	150	13,3	568,6	-
16-04-2009	166	250	22,1	590,7	-

2. Temperatura

Tabela 17: Dados da temperatura ambiente diária registada na Estação Meteorológica da Praia de Mira.

Data	Tempo [dias]	Temperatura do ar média diária [°C]
01-11-2008	0	9,4
02-11-2008	1	9,0
03-11-2008	2	11,1
04-11-2008	3	10,5
05-11-2008	4	13,0
06-11-2008	5	11,3
07-11-2008	6	13,2
08-11-2008	7	10,9
09-11-2008	8	13,1
10-11-2008	9	12,7
11-11-2008	10	13,1
12-11-2008	11	11,3
13-11-2008	12	11,2
14-11-2008	13	9,1
15-11-2008	14	11,4
16-11-2008	15	11,5
17-11-2008	16	11,5
18-11-2008	17	10,7
19-11-2008	18	10,9
20-11-2008	19	14,3
21-11-2008	20	11,8
22-11-2008	21	11,5
23-11-2008	22	12,7
24-11-2008	23	13,2
25-11-2008	24	11,0
26-11-2008	25	8,3
27-11-2008	26	7,6
28-11-2008	27	7,0
29-11-2008	28	10,7
30-11-2008	29	6,7
01-12-2008	30	7,1
02-12-2008	31	6,0
03-12-2008	32	9,0
04-12-2008	33	11,7
05-12-2008	34	13,0
06-12-2008	35	12,9
07-12-2008	36	13,7

08-12-2008	37	11,8
09-12-2008	38	12,2
10-12-2008	39	10,7
11-12-2008	40	8,5
12-12-2008	41	10,7
13-12-2008	42	10,0
14-12-2008	43	10,9
15-12-2008	44	8,2
16-12-2008	45	7,4
17-12-2008	46	8,4
18-12-2008	47	8,6
19-12-2008	48	7,1
20-12-2008	49	7,7
21-12-2008	50	7,6
22-12-2008	51	8,9
23-12-2008	52	9,4
24-12-2008	53	7,9
25-12-2008	54	6,5
26-12-2008	55	6,5
27-12-2008	56	6,8
28-12-2008	57	8,6
29-12-2008	58	11,8
30-12-2008	59	12,9
31-12-2008	60	14,9
01-01-2009	61	12,7
02-01-2009	62	13,1
03-01-2009	63	13,3
04-01-2009	64	11,8
05-01-2009	65	10,3
06-01-2009	66	8,8
07-01-2009	67	7,2
08-01-2009	68	4,4
09-01-2009	69	2,9
10-01-2009	70	3,8
11-01-2009	71	3,4
12-01-2009	72	5,5
13-01-2009	73	9,6
14-01-2009	74	7,9
15-01-2009	75	8,9
16-01-2009	76	8,7
17-01-2009	77	7,3
18-01-2009	78	11,1
19-01-2009	79	12,7

Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível

20-01-2009	80	10,8
21-01-2009	81	6,3
22-01-2009	82	10,6
23-01-2009	83	12,9
24-01-2009	84	13,2
25-01-2009	85	12,1
26-01-2009	86	10,2
27-01-2009	87	11,2
28-01-2009	88	12,1
29-01-2009	89	12,9
30-01-2009	90	13,3
31-01-2009	91	11,0
01-02-2009	92	10,7
02-02-2009	93	8,6
03-02-2009	94	10,0
04-02-2009	95	10,8
05-02-2009	96	10,0
06-02-2009	97	9,3
07-02-2009	98	7,4
08-02-2009	99	7,6
09-02-2009	100	12,3
10-02-2009	101	12,5
11-02-2009	102	9,3
12-02-2009	103	8,9
13-02-2009	104	8,9
14-02-2009	105	9,9
15-02-2009	106	9,2
16-02-2009	107	9,5
17-02-2009	108	9,1
18-02-2009	109	8,8
19-02-2009	110	9,2
20-02-2009	111	6,9
21-02-2009	112	10,4
22-02-2009	113	11,3
23-02-2009	114	11,1
24-02-2009	115	10,2
25-02-2009	116	9,5
26-02-2009	117	10,3
27-02-2009	118	11,7
28-02-2009	119	13,2
01-03-2009	120	11,7
02-03-2009	121	10,3
03-03-2009	122	10,5

04-03-2009	123	11,7
05-03-2009	124	11,8
06-03-2009	125	12,1
07-03-2009	126	12,5
08-03-2009	127	12,7
09-03-2009	128	11,4
10-03-2009	129	11,4
11-03-2009	130	11,5
12-03-2009	131	11,4
13-03-2009	132	13,4
14-03-2009	133	13,4
15-03-2009	134	13,1
16-03-2009	135	13,4
17-03-2009	136	18,6
18-03-2009	137	18,5
19-03-2009	138	14,8
20-03-2009	139	13,6
21-03-2009	140	13,6
22-03-2009	141	11,2
23-03-2009	142	13,7
24-03-2009	143	15,1
25-03-2009	144	17,3
26-03-2009	145	13,2
27-03-2009	146	13,0
28-03-2009	147	12,8
29-03-2009	148	10,6
30-03-2009	149	10,2
31-03-2009	150	10,1
01-04-2009	151	9,8
02-04-2009	152	11,0
03-04-2009	153	12,6
04-04-2009	154	12,4
05-04-2009	155	12,2
06-04-2009	156	11,0
07-04-2009	157	12,4
08-04-2009	158	11,2
09-04-2009	159	12,0
10-04-2009	160	12,3
11-04-2009	161	11,4
12-04-2009	162	12,6
13-04-2009	163	12,2
14-04-2009	164	11,5
15-04-2009	165	9,9

3. Distribuição de diâmetros de Pinheiro-Bravo

Tabela 18: Resultados da frequência absoluta, acumulada e relativa dos diâmetros de caules de pinheiro-bravo.

Diâmetro [mm]	Frequência absoluta	Frequência acumulada	Frequência relativa [%]
1	0	0	0,0
2	0	0	0,0
3	0	0	0,0
4	0	0	0,0
5	1	1	6,7
6	0	1	0,0
7	0	1	0,0
8	0	1	0,0
9	0	1	0,0
10	0	1	0,0
11	0	1	0,0
12	0	1	0,0
13	1	2	6,7
14	0	2	0,0
15	2	4	13,3
16	1	5	6,7
17	0	5	0,0
18	0	5	0,0
19	0	5	0,0
20	2	7	13,3
21	0	7	0,0
22	0	7	0,0
23	1	8	6,7
24	0	8	0,0
25	0	8	0,0
26	1	9	6,7
27	0	9	0,0
28	1	10	6,7
29	0	10	0,0
30	0	10	0,0
31	0	10	0,0
32	0	10	0,0

33	0	10	0,0
34	0	10	0,0
35	1	11	6,7
36	0	11	0,0
37	1	12	6,7
38	0	12	0,0
39	0	12	0,0
40	1	13	6,7
41	0	13	0,0
42	0	13	0,0
43	0	13	0,0
44	0	13	0,0
45	0	13	0,0
46	1	14	6,7
47	1	15	6,7
Total	15	-	100

4. Evolução da secagem dos fardos de biomassa na floresta

Tabela 19: Resultados das pesagens dos fardos de biomassa, provenientes dos quadrados 1 e 2, durante o processo de secagem na floresta.

Data	Tempo [dias]	massa de biomassa arbustiva [g bsar]				
		Quadrado 1		Quadrado 2		
		Tojo 1	Urze	Silva	Esteva	Acácia
01-11-2008	0	7870	1950	4285	1130	330
08-11-2008	7	7510	1855	3970	1020	335
21-11-2008	20	5495	1335	2780	660	145
10-12-2008	39	7545	2045	4110	835	295
09-01-2009	69	6050	1970	3570	650	265
13-02-2009	104	6655	2220	4620	665	200
05-03-2009	124	5900	1820	3005	585	155
20-03-2009	139	4300	1205	1930	460	100
16-04-2009	166	7480	2335	3550	735	135

Tabela 20: Resultados das pesagens dos fardos de biomassa, provenientes do quadrado 3, durante o processo de secagem na floresta.

Data	Tempo [dias]	massa de biomassa arbustiva [g bsar]				
		Quadrado 3				
		Casca de eucalipto	Tojo 3	Silva+Esteva	Pinheiro-Bravo	Ramos
01-11-2008	0	-	-	-	-	-
08-11-2008	7	860	1920	80	-	4900
21-11-2008	20	680	1415	55	11440	4590
10-12-2008	39	1205	2120	60	12419	6600
09-01-2009	69	1120	1950	75	11710	5900
13-02-2009	104	1210	1930	50	12255	6200
05-03-2009	124	1050	1645	35	11090	5100
20-03-2009	139	570	1075	25	9075	3550
16-04-2009	166	1210	1925	20	9420	5010

5. Secagem ao ar no laboratório

Tabela 21: Resultados da determinação do peso seco ar das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.

		massa amostra [g]					
Amostras						Har	Har
	m ₀ [g btq]	17-11-2008	24-11-2008	m ₁ [g bsar]		[% btq]	médio [% btq]
1ª Amostragem	BUC1-i	138,91	108,04	102,65	99,08	28,7	15,0
	BUV1-i ¹	125,81	108,42	108,41	105,15	16,4	
	BUV1-i ²	146,35	131,18	128,25	126,43	13,6	
	BAC1-iii	227,13	157,05	134,27	126,86	44,1	59,7
	BAV1-iii ¹	172,63	88,02	70,36	66,57	61,4	
	BAV1-iii ²	107,29	54,56	47,10	45,02	58,0	
	BSV1-iii ¹	127,85	80,60	80,60	77,40	39,5	42,1
	BSV1-iii ²	83,42	48,50	48,46	46,17	44,7	
	BEV1-iii ¹	90,90	48,90	48,02	45,98	49,4	46,8
	BEV1-iii ²	78,08	46,68	45,45	43,64	44,1	
	BTV1-i	183,15	109,11	108,96	105,29	42,5	
	BTC1-i	497,28	387,52	359,18	337,75	32,1	
	BPV1-iii	424,02	339,14	290,25	259,37	38,8	
	BPC1-iii	319,37	260,56	230,30	211,63	33,7	
	BD1-ii	626,71	413,34	409,52	396,39	36,8	

	BD1-iv	600,36	416,34	368,28	354,99	40,9
	BW1-iii	180,25	148,42	148,42	144,55	19,8
	BC1-iii	356,35	304,24	304,09	297,94	16,4
	Amostras	m₀ [g btq]	16-01-2009	30-01-2009	m₁ [g bsar]	Har [% btq]
2ª Amostragem	BUC2-i	219,25	152,73	142,01	135,94	38,0
	BUV2-i	204,54	108,06	107,73	103,00	49,6
	BAC2-iii	343,09	215,96	181,17	173,30	49,5
	BAV2-iii	166,85	88,14	59,36	56,67	66,0
	BSV2-iii	374,98	265,73	240,92	223,41	40,4
	BEV2-iii	351,84	180,64	173,17	166,02	52,8
	BTV2-i	448,15	189,69	175,70	172,01	61,6
	BTC2-i	1110,68	792,14	673,73	656,41	40,9
	BPV2-iii	238,40	205,67	163,82	141,57	40,6
	BPC2-iii	671,39	614,32	552,02	516,93	23,0
	BD2-ii	260,32	99,66	98,49	93,93	63,9
	BD2-iv	553,77	245,70	162,64	156,07	71,8
	BW2-iii	338,65	237,78	157,46	146,87	56,6
	BC2-iii	406,01	246,43	129,41	118,50	70,8
	Amostras	m₀ [g btq]	24-04-2009	m₁ [g bsar]	Har [% btq]	
3ª Amostragem	BUC3-i	224,99	187,23	189,05	16,0	
	BUV3-i	153,64	103,06	106,61	30,6	
	BAC3-iii	559,97	385,33	382,30	31,7	
	BAV3-iii					
	BSV3-iii	298,62	217,19	222,59	25,5	
	BEV3-iii	345,24	250,03	254,98	26,1	
	BTV3-i	313,34	137,24	144,24	54,0	
	BTC3-i	695,49	440,83	444,61	36,1	
	BPV3-iii	187,21	104,60	110,75	40,8	
	BPC3-iii	549,98	434,64	425,02	22,7	
	BD3-ii	1374,60	715,45	561,26	59,2	
	BD3-iv	1541,96	934,71	667,37	56,7	
	BW3-iii	702,66	355,00	306,34	56,4	
	BC3-iii	168,64	93,58	99,02	41,3	
	Espécie	Amostras	m₀ [g btq] (22-04-2009)	m₁ [g bsar] (29-04-2009)	Har [% btq]	
<i>Pterospartum tridentatum</i>	P. tri. V		323,33	277,96	14,0	
	P. tri. C		68,70	56,20	18,2	
<i>Erica australis</i>	E. aust. V		355,52	302,25	15,0	
	E. aust. C		63,98	47,73	25,4	
<i>Cytisus striatus</i>	C. stri. V		1248,13	780,85	37,4	

	C. stri. C	420,80	268,82	36,1
<i>Ulex micranthus</i>	U. m. V	673,67	528,70	21,5
	U. m. C	89,05	61,28	31,2
<i>Erica arborea</i>	E. arb. V	386,12	323,66	16,2
	E. arb. C	121,35	90,33	25,6

6. Secagem na estufa a 105 °C e determinação da humidade total

Tabela 22: Resultados da determinação do peso seco a 105 °C e da humidade total das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.

	Amostras	m _t [g]	m ₂ [g bsar]	m _{3.1} [g bs]	m _{3.2} [g bs]	m _{3.3} [g bs]	H ₁₀₅ [% bsar]	Har [% btq]	H _T [% btq]
1ª Amostragem	BUC1-i	26,8403	29,8405	29,5179	29,5169	29,5148	10,9	28,7	36,4
	BUV1-i	28,5874	31,5910	31,2720	31,2665	31,2642	10,9	15,0	24,2
	BAC1-iii	27,7791	30,7815	30,4635	30,4604	30,4591	10,7	44,1	50,1
	BAV1-iii	27,7707	30,7764	30,4670	30,4626	30,4528	10,8	59,7	64,0
	BSV1-iii	27,5041	30,5123	30,1752	30,1708	30,1657	11,5	42,1	48,8
	BEV1-iii	28,2787	31,2815	30,9481	30,9459	30,9423	11,3	46,8	52,8
	BTV1-i	27,8477	30,8538	30,5681	30,5656	30,5610	9,7	42,5	48,1
	BTC1-i	27,1131	30,1178	29,7975	29,7954	29,7883	11,0	32,1	39,5
	BPV1-iii	26,6755	29,6856	29,3374	29,3336	29,3311	11,8	38,8	46,0
	BPC1-iii	27,5460	30,5475	30,1956	30,1941	30,1903	11,9	33,7	41,6
	BD1-ii	25,8338	28,8397	28,7093	28,7057	28,7015	4,6	36,8	39,7
	BD1-iv	28,9605	31,9634	31,8168	31,8113	31,8091	5,1	40,9	43,9
	BW1-iii	26,4416	29,4436	29,0792	29,0780	29,0735	12,3	19,8	29,7
	BC1-iii	28,7696	31,7766	31,4142	31,4054	31,4012	12,5	16,4	26,8
2ª Amostragem	BUC2-i	26,7362	29,7369	29,4020	29,4020	29,4017	11,2	38,0	44,9
	BUV2-i	26,3074	29,3077	28,9802	28,9797	28,9758	11,1	49,6	55,2
	BAC2-iii	27,9178	30,9191	30,5858	30,5846	30,5846	11,1	49,5	55,1
	BAV2-iii	27,0032	30,0076	29,7017	29,6984	29,6964	10,4	66,0	69,5
	BSV2-iii	27,3916	30,3955	30,0480	30,0446	30,0445	11,7	40,4	47,4
	BEV2-iii	26,9303	29,9377	29,5954	29,5938	29,5938	11,4	52,8	58,2
	BTV2-i	26,9425	29,9448	29,6500	29,6493	29,6492	9,8	61,6	65,4
	BTC2-i	26,9839	29,9897	29,6783	29,6775	29,6775	10,4	40,9	47,0
	BPV2-iii	26,9075	29,9104	29,3291	29,3259	29,3248	19,5	40,6	52,2
	BPC2-iii	26,7354	29,7380	28,7738	28,7711	28,7706	32,2	23,0	47,8
	BD2-ii	26,8394	29,8446	29,5143	29,5109	29,5082	11,2	63,9	67,9
	BD2-iv	27,4866	30,4877	30,1369	30,1314	30,1271	12,0	71,8	75,2

3ª Amostragem	BW2-iii	26,8995	29,9040	29,5448	29,5443	29,5439	12,0	56,6	61,8
	BC2-iii	26,6792	29,6793	29,3014	29,2956	29,2910	12,9	70,8	74,6
	BUC3-i	28,3815	31,8993	31,5523	31,5522	31,5522	9,9	16,0	24,3
	BUV3-i	26,9184	30,1592	29,8568	29,8495	29,8483	9,6	30,6	37,3
	BAC3-iii	26,9362	30,0842	29,8283	29,8234	29,8229	8,3	31,7	37,4
	BAV3-iii	27,7482	30,8737	30,5803	30,5722	30,5704	9,7	31,7	38,3
	BSV3-iii	26,6908	29,8947	29,6009	29,5915	29,5891	9,5	25,5	32,6
	BEV3-iii	26,5291	29,6387	29,3386	29,3314	29,3300	9,9	26,1	33,4
	BTV3-i	27,4439	30,6480	30,3815	30,3807	30,3805	8,3	54,0	57,8
	BTC3-i	27,0234	30,1563	29,8853	29,8821	29,8816	8,8	36,1	41,7
	BPV3-iii	27,0623	30,2099	29,9214	29,9131	29,9131	9,4	40,8	46,4
	BPC3-iii	26,7438	29,8646	29,5437	29,5343	29,5331	10,6	22,7	30,9
	BD3-ii	27,7098	30,7754	30,4592	30,4570	30,4524	10,5	59,2	63,5
	BD3-iv	26,8860	29,9359	29,3328	29,3302	29,3256	20,0	56,7	65,4
	BW3-iii	27,0466	30,1856	29,8744	29,8680	29,8611	10,3	56,4	60,9
	BC3-iii	27,7558	30,9791	30,6569	30,6385	30,6340	10,7	41,3	47,6
	P. tri. V	28,9086	31,9990	31,7682	31,7626	31,7620	7,7	14,0	20,6*
	P. tri. C	28,0408	31,1737	30,8661	30,8644	30,8632	9,9	18,2	26,3*
	E. aust. V	28,1243	31,3155	31,0927	31,0801	31,0773	7,5	15,0	21,3*
	E. aust. C	26,3635	29,4682	29,1904	29,1903	29,1893	9,0	25,4	32,1*
	C. stri. V	27,8612	30,9679	30,7058	30,6914	30,6914	8,9	37,4	43,0*
	C. stri. C	26,8617	29,9567	29,6627	29,6578	29,6537	9,8	36,1	42,4*
	U. m. V	27,1589	30,3246	30,0911	30,0861	30,0821	7,7	21,5	27,5*
	U. m. C	26,7667	29,8597	29,6061	29,6000	29,5991	8,4	31,2	37,0*
	E. arb. V	27,2423	30,3410	30,1115	30,0948	30,0895	8,1	16,2	23,0*
	E. arb. C	26,5168	29,6913	29,3804	29,3668	29,3601	10,4	25,6	33,4*

* os resultados da H_T das espécies assinaladas não são considerados válidos devido ao facto de apresentarem um erro significativo, relacionado com a falta de dados na secagem ao ar (ver explicação no subcapítulo 6.2.2.1).

7. Determinação do teor em cinza

Tabela 23: Resultados da determinação do teor em cinza das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.

	Amostras	m _c [g]	m ₄ [g bs]	m ₅ [g bs]	A _d [% bs]
1ª Amostragem	BUC1-i	20,5341	21,5347	20,5404	0,6
	BUV1-i	23,4843	24,4867	23,5204	3,6
	BAC1-iii	22,3235	23,3259	22,3406	1,7
	BAV1-iii	22,7029	23,7033	22,7512	4,8
	BSV1-iii	23,9356	24,9384	23,9776	4,2
	BEV1-iii	23,2988	24,2992	23,3358	3,7
	BTV1-i	18,7774	19,7787	18,8048	2,7
	BTC1-i	18,0008	19,0021	18,0143	1,3
	BPV1-iii	19,3681	20,3707	19,3966	2,8
	BPC1-iii	18,7950	19,7974	18,8070	1,2
	BD1-ii	25,3855	26,1359	25,4110	3,4
	BD1-iv	23,3376	24,0895	23,3898	6,9
	BW1-iii	20,8220	21,8231	20,8382	1,6
	BC1-iii	18,7413	19,7427	18,7705	2,9
2ª Amostragem	BUC2-i	19,4266	20,1809	19,4327	0,8
	BUV2-i	20,8223	21,5729	20,8442	2,9
	BAC2-iii	18,7416	19,4969	18,7555	1,8
	BAV2-iii	22,7034	23,4553	22,7460	5,7
	BSV2-iii	22,2307	22,9829	22,2590	3,8
	BEV2-iii	18,7777	19,5325	18,7905	1,7
	BTV2-i	20,5344	21,2862	20,5472	1,7
	BTC1-i	18,7957	19,5512	18,8032	1,0
	BPV2-iii	24,0190	24,7741	24,0390	2,6
	BPC2-iii	19,3941	20,1461	19,4054	1,5
	BD2-ii	18,3405	19,0953	18,3675	3,6
	BD2-iv	22,3234	23,0781	22,4325	14,5
	BW2-iii	18,0013	18,7548	18,0101	1,2
	BC2-iii	23,2991	24,0523	23,3302	4,1
3ª Amostragem	BUC3-i	18,7765	19,7840	18,7854	0,9
	BUV3-i	27,9604	28,9644	27,9871	2,7
	BAC3-iii	19,4265	20,4327	19,4382	1,2
	BAV3-iii	23,2982	24,3031	23,3214	2,3
	BSV3-iii	24,3496	25,3612	24,3839	3,4
	BEV3-iii	25,0851	26,0896	25,0990	1,4

BTV3-i	19,6607	20,6688	19,6741	1,3
BTC3-i	23,9924	24,9972	23,9992	0,7
BPV3-iii	20,5340	21,5376	20,5615	2,7
BPC3-iii	22,2296	23,2371	22,2439	1,4
BD3-ii	23,2628	24,0156	23,3029	5,3
BD3-iv	19,5787	20,3306	19,7090	17,3
BW3-iii	26,1583	27,1655	26,1701	1,2
BC3-iii	26,9083	27,9114	26,9695	6,1
P. tri. V	18,0004	19,0094	18,0142	1,4
P. tri. C	22,7030	23,7049	22,7092	0,6
E. aust. V	19,3929	20,3940	19,4162	2,3
E. aust. C	19,3678	20,3748	19,3742	0,6
C. stri. V	22,3236	23,3278	22,3590	3,5
C. stri. C	19,7590	20,7624	19,7735	1,4
U. m. V	20,9923	22,0000	21,0109	1,8
U. m. C	22,0068	23,0082	22,0145	0,8
E. arb. V	18,3408	19,3417	18,3638	2,3
E. arb. C	23,9349	24,9355	23,9434	0,8

8. Determinação do teor em matéria volátil

Tabela 24: Resultados da determinação do teor em matéria volátil das amostras de biomassa da 1ª amostragem.

1ª Amostragem	Amostras	m _p [g]	m ₆ [g bs]	m ₇ [g bs]	V _d [% bs]
	BUC1-i	14,9165	15,9192	15,0814	83,6
	BUV1-i	15,7714	16,7739	15,9976	77,4
	BAC1-iii	16,3676	17,3697	16,5580	81,0
	BAV1-iii	16,3688	17,3726	16,6172	75,3
	BSV1-iii	13,5664	14,5669	13,8059	76,1
	BEV1-iii	15,7704	16,7730	16,0166	75,4
	BTV1-i	14,9161	15,9183	15,1267	79,0
	BTC1-i	14,9154	15,9186	15,1142	80,2
	BPV1-iii	13,5671	14,5678	13,7961	77,1
	BPC1-iii	15,7714	16,7732	15,9712	80,1
	BD1-ii	16,3692	17,3697	16,5882	78,1
	BD1-iv	15,7714	16,7722	16,0248	74,7
	BW1-iii	13,8538	14,8550	14,0731	78,1
	BC1-iii	13,5662	14,5669	13,7813	78,5

9. Determinação do poder calorífico das amostras de biomassa

Tabela 25: Resultados da determinação do poder calorífico superior e inferior das amostras de biomassa, nos diferentes períodos de amostragem.

	Amostras	Calibração	PCS [MJ/Kg bs]	PCI _{bs} [MJ/Kg bs]	A _d [% bs]	PCI _{bssc} [MJ/Kg bssc]	H _T [% btq]	PCI _{btq} [MJ/Kg btq]
1ª Amostragem	BUC1-i	2	19,5937	18,2312	0,6	18,3467	36,4	10,6979
	BUV1-i	2	21,3841	20,0216	3,6	20,7696	24,2	14,5746
	BAC1-iii	2	18,6857	17,3232	1,7	17,6238	50,1	7,4204
	BAV1-iii	2	21,2039	19,8414	4,8	20,8479	64,0	5,5715
	BSV1-iii	2	18,8235	17,4610	4,2	18,2243	48,8	7,7542
	BEV1-iii	2	19,0481	17,6856	3,7	18,3648	52,8	7,0564
	BTV1-i	2	20,3214	18,9589	2,7	19,4923	48,1	8,6650
	BTC1-i	2	20,1040	18,7415	1,3	18,9976	39,5	10,3643
	BPV1-iii	2	20,8901	19,5276	2,8	20,0989	46,0	9,4200
	BPC1-iii	2	20,5041	19,1416	1,2	19,3735	41,6	10,1650
	BD1-ii	2	19,8628	18,5003	3,4	19,1511	39,7	10,1851
	BD1-iv	2	18,8495	17,4870	6,9	18,7916	43,9	8,7309
	BW1-iii	2	20,1753	18,8128	1,6	19,1222	29,7	12,5028
	BC1-iii	2	20,9687	19,6062	2,9	20,1950	26,8	13,6892
2ª Amostragem	BUC2-i	1	18,9429	17,5804	0,8	17,7237	44,9	8,5852
	BUV2-i	1	21,2820	19,9195	2,9	20,5181	55,2	7,5816
	BAC2-iii	1	18,6840	17,3215	1,8	17,6462	55,1	6,4263
	BAV2-iii	1	20,2049	18,8424	5,7	19,9740	69,5	4,0452
	BSV2-iii	1	18,4734	17,1109	3,8	17,7798	47,4	7,8499
	BEV2-iii	2	18,6971	17,3346	1,7	17,6336	58,2	5,8252
	BTV2-i	1	20,7095	19,3470	1,7	19,6821	65,4	5,1013
	BTC2-i	1	19,5962	18,2337	1,0	18,4165	47,0	8,5082
	BPV2-iii	1	20,7178	19,3553	2,6	19,8819	52,2	7,9808
	BPC2-iii	2	19,9374	18,5749	1,5	18,8583	47,8	8,5271
	BD2-ii	2	19,1899	17,8274	3,6	18,4887	67,9	4,0563
	BD2-iv	2	17,1849	15,8224	14,5	18,4962	75,2	2,0898
	BW2-iii	2	19,0552	17,6927	1,2	17,9017	61,8	5,2492
	BC2-iii	1	19,0225	17,6600	4,1	18,4206	74,6	2,6682
3ª Amostragem	BUC3-i	3	20,8157	19,4532	0,9	19,6266	24,3	14,1353
	BUV3-i	3	21,6538	20,2913	2,7	20,8456	37,3	11,8214
	BAC3-iii	3	19,1599	17,7974	1,2	18,0068	37,4	10,2341
	BAV3-iii	3	20,2408	18,8783	2,3	19,3244	38,3	10,7067
	BSV3-iii	4	18,2434	16,8809	3,4	17,4733	32,6	10,5805
	BEV3-iii	4	18,6996	17,3371	1,4	17,5803	33,4	10,7238

BTV3-i	4	20,2516	18,8891	1,3	19,1435	57,8	6,5512
BTC3-i	3	20,5470	19,1845	0,7	19,3152	41,7	10,1657
BPV3-iii	4	20,5732	19,2107	2,7	19,7519	46,4	9,1678
BPC3-iii	4	21,6661	20,3036	1,4	20,5959	30,9	13,2727
BD3-ii	4	19,1270	17,7645	5,3	18,7640	63,5	4,9337
BD3-iv	4	16,7338	15,3713	17,3	18,5934	65,4	3,7278
BW3-iii	4	19,9457	18,5832	1,2	18,8035	60,9	5,7774
BC3-iii	3	20,1546	18,7921	6,1	20,0131	47,6	8,6880
P. tri. V	3	21,7144	20,3519	1,4	20,6341		
P. tri. C	3	19,7350	18,3725	0,6	18,4869		
E. aust. V	3	24,1253	22,7628	2,3	23,3052		
E. aust. C	3	20,2257	18,8632	0,6	18,9838		
C. stri. V	4	19,9037	18,5412	3,5	19,2187		
C. stri. C	3	20,6673	19,3048	1,4	19,5878		
U. m. V	3	20,2230	18,8605	1,8	19,2151		
U. m. C	4	18,5462	17,1837	0,8	17,3168		
E. arb. V	4	21,8885	20,5260	2,3	21,0087		
E. arb. C	4	19,2644	17,9019	0,8	18,0553		

10.Determinação da concentração de cloreto da biomassa

Tabela 26: Resultados da determinação da concentração de cloreto nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem.

Amostras	m [g bsar]*	H [% bs]	m [g bs]*	Calibração	V [mL]	Potencial [mV]	C _{Cl} [ppm bs]	X _{Cl} [% bs]
BAV1-iii	1,0020	12,1	0,8941	1	100	180,5	17815,7	1,78
BAV2-iii	1,0019	11,6	0,8981	1	100	177,0	20430,0	2,04
BAV3-iii	1,0056	10,7	0,9080	2	50	210,0	2074,9	0,21
BD1-ii	1,0017	4,8	0,9556	1	100	223,0	2994,3	0,30
BD1-iv	1,0015	5,4	0,9500	1	100	226,0	2668,2	0,27
BD2-ii	1,0058	12,6	0,8932	1	100	234,0	2054,2	0,21
BD2-iv	1,0058	13,7	0,8849	1	100	220,0	3650,1	0,37
BD3-ii	1,0181	11,8	0,9108	2	50	222,0	1251,1	0,13
BD3-iv	1,0157	25,0	0,8125	2	50	223,0	1345,0	0,13
BEV1-iii	1,0007	12,7	0,8877	1	100	197,5	9030,4	0,90
BEV2-iii	1,0060	12,9	0,8910	1	100	220,0	3625,4	0,36
BEV3-iii	1,0067	11,0	0,9068	2	50	234,0	760,1	0,08
BPV1-iii	1,0120	13,3	0,8928	1	100	226,0	2839,2	0,28
BPV2-iii	1,0060	24,2	0,8098	1	100	224,0	3393,5	0,34

Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível

BPV3-iii	1,0153	10,4	0,9196	2	50	221,0	1292,2	0,13
BSV1-iii	1,0026	13,0	0,8871	1	100	213,0	4831,3	0,48
BSV2-iii	1,0038	13,2	0,8865	1	100	218,0	3950,2	0,40
BSV3-iii	1,0094	10,5	0,9131	2	50	218,0	1475,7	0,15
BTV1-i	1,0123	10,8	0,9137	1	100	206,0	6223,4	0,62
BTV2-i	1,0031	10,9	0,9043	1	100	237,0	1797,4	0,18
BTV3-i	1,0134	9,1	0,9288	2	50	231,0	841,4	0,08
BUV1-i	1,0087	12,2	0,8990	1	100	246,0	1257,0	0,13
BUV2-i	1,0057	12,4	0,8944	1	100	237,0	1817,3	0,18
BUV3-i	1,0172	10,6	0,9196	2	50	230,0	886,2	0,09
C. stri. V	1,0102	9,8	0,9203	2	50	181,8	6673,7	0,67
E. arb. V	1,0073	8,8	0,9255	2	50	214,0	1721,5	0,17
E. aust. V	1,0071	8,1	0,9319	2	50	190,4	4596,3	0,46
P. tri. V	1,0177	8,3	0,9397	2	50	202,0	2803,6	0,28
U. m. V	1,0152	8,3	0,9374	2	50	210,0	2009,8	0,20

* no cálculo da concentração de cloreto (C_{Cl}), a massa de amostra foi metade da que está representada na tabela (ver explicação no subcapítulo 5.2.8.1).

11.Determinação da concentração de potássio da biomassa

Tabela 27: Resultados da determinação da concentração de potássio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de emissão atômica a comprimento de onda de 466,5 nm.

Amostras	m [g bsar]*	H [% bs]	m [g bs]*	Calibração	Factor de diluição	Intensidade corrigida	C_K solúvel [ppm bs]	X_K sol. [% bs]
BAV1-iii	1,0020	12,1	0,8941	2	15	0,7313	7057,8	0,71
BAV2-iii	1,0019	11,6	0,8981	2	15	0,7438	7166,9	0,72
BAV3-iii	1,0056	10,7	0,9080	1	2	0,9209	1217,7	0,12
BD1-ii	1,0017	4,8	0,9556	2	10	0,3904	2158,1	0,22
BD1-iv	1,0015	5,4	0,9500	2	10	0,3283	1792,6	0,18
BD2-ii	1,0058	12,6	0,8932	1	10	0,2802	1579,4	0,16
BD2-iv	1,0058	13,7	0,8849	1	10	0,3990	2357,6	0,24
BD3-ii	1,0181	11,8	0,9108	2	2	0,8876	1161,0	0,12
BD3-iv	1,0157	25,0	0,8125	1	2	0,7280	1025,6	0,10
BEV1-iii	1,0007	12,7	0,8877	2	2	0,6658	850,0	0,08
BEV2-iii	1,0060	12,9	0,8910	2	10	0,3227	1875,6	0,19
BEV3-iii	1,0067	11,0	0,9068	2	2	0,6187	764,6	0,08
BPV1-iii	1,0120	13,3	0,8928	2	15	0,4719	4282,0	0,43
BPV2-iii	1,0060	24,2	0,8098	1	10	0,8258	5981,2	0,60
BPV3-iii	1,0153	10,4	0,9196	1	10	0,6213	3760,6	0,38

BSV1-iii	1,0026	13,0	0,8871	1	10	0,7633	4968,7	0,50
BSV2-iii	1,0038	13,2	0,8865	1	10	0,4391	2620,9	0,26
BSV3-iii	1,0094	10,5	0,9131	1	10	0,3564	2014,5	0,20
BTV1-i	1,0123	10,8	0,9137	1	15	0,6450	5930,8	0,59
BTV2-i	1,0031	10,9	0,9043	1	5	0,0687	169,7	0,02
BTV3-i	1,0134	9,1	0,9288	2	2	0,4206	482,5	0,05
BUV1-i	1,0087	12,2	0,8990	1	5	0,4885	1458,3	0,15
BUV2-i	1,0057	12,4	0,8944	2	2	0,9334	1255,6	0,13
BUV3-i	1,0172	10,6	0,9196	1	2	0,6260	758,7	0,08
C. stri. V	1,0102	9,8	0,9203	1	10	1,0042	6681,8	0,67
E. arb. V	1,0073	8,8	0,9255	2	15	0,4175	3601,6	0,36
E. aust. V	1,0071	8,1	0,9319	1	10	0,5870	3473,8	0,35
P. tri. V	1,0177	8,3	0,9397	1	10	0,9826	6370,8	0,64
U. m. V	1,0152	8,3	0,9374	2	15	0,3558	2977,8	0,30

* no cálculo da concentração de potássio (C_K), a massa de amostra foi metade da que está representada na tabela (ver explicação no subcapítulo 5.2.8.1).

Tabela 28: Resultados da determinação da concentração de potássio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de emissão atômica a comprimento de onda de 466,5 nm.

Amostras	m [g bs]	Calibração	Factor de diluição	Intensidade corrigida	C_K total [ppm bs]	X_K total [% bs]
BAC1-iii	0,4829	3	10	0,6471	3835,5	0,38
BAC3-iii	0,4601	4	5	0,6175	2013,2	0,20
BAV1-iii	0,4940	4	10	0,8182	5107,7	0,51
BAV3-iii	0,4678	3	5	0,6963	2160,5	0,22
BC1-iii	0,4853	3	5	0,7682	2344,3	0,23
BC3-iii	0,4665	3	5	0,6868	2131,2	0,21
BD1-ii	0,4710	4	5	0,9479	3153,0	0,32
BD1-iv	0,4804	4	5	0,0180	0,6	0,00
BD3-ii	0,4555	4	5	0,7698	2589,6	0,26
BD3-iv	0,4728	4	5	0,7967	2591,1	0,26
BEV1-iii	0,4835	4	10	0,9316	6025,6	0,60
BEV3-iii	0,4217	3	5	0,5284	1730,2	0,17
BPC1-iii	0,4827	4	5	0,6593	2061,4	0,21
BPC3-iii	0,4825	4	5	0,5905	1828,2	0,18
BPV1-iii	0,4893	4	10	0,7969	5008,8	0,50
BPV3-iii	0,4799	3	10	0,8896	5672,9	0,57
BSV1-iii	0,4815	4	10	0,8442	5424,6	0,54
BSV3-iii	0,4813	4	10	0,5350	3291,5	0,33

BTC1-i	0,4930	3	5	0,0267	39,5	0,00
BTC3-i	0,4453	4	5	0,3702	1191,4	0,12
BTV1-i	0,4849	4	10	0,9632	6235,4	0,62
BTV3-i	0,4667	4	5	0,3749	1152,5	0,12
BUC1-i	0,4819	3	10	0,4083	2249,2	0,22
BUC3-i	0,4435	3	10	0,3880	2305,8	0,23
BUV1-i	0,4893	3	5	0,8753	2726,9	0,27
BUV3-i	0,4382	3	10	0,3821	2293,3	0,23
BW1-iii	0,4858	4	5	0,5181	1574,5	0,16
BW3-iii	0,4403	4	10	0,2870	1824,9	0,18
C. stri. C	0,4775	3	10	0,4367	2451,6	0,25
C. stri. V	0,4531	3	10	0,9907	6868,3	0,69
E. arb. C	0,4496	4	5	0,5580	1844,5	0,18
E. arb. V	0,4802	3	10	0,6650	3984,3	0,40
E. aust. C	0,4718	4	10	0,5097	3185,2	0,32
E. aust. V	0,4948	3	10	0,6598	3830,8	0,38
P. tri. C	0,4630	3	5	0,4473	1299,5	0,13
P. tri. V	0,4647	4	5	0,8979	3009,0	0,30
U. m. C	0,4678	3	5	0,4228	1205,7	0,12
U. m. V	0,4790	3	10	0,6383	3804,3	0,38

12.Determinação da concentração de sódio da biomassa

Tabela 29: Resultados da determinação da concentração de sódio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 589,0 nm.

Amostras	m [g bsar]*	H [% bs]	m [g bs]*	Calibração	Factor de diluição	Absorvância corrigida	C _{Na solúvel} [ppm bs]	X _{Na sol.} [% bs]
BAV1-iii	1,0020	12,1	0,8941	2	4	0,6257	1135,1	0,11
BAV2-iii	1,0019	11,6	0,8981	2	4	0,6640	1207,4	0,12
BAV3-iii	1,0056	10,7	0,9080	1	2	0,3803	332,8	0,03
BD1-ii	1,0017	4,8	0,9556	2	2	0,2572	194,9	0,02
BD1-iv	1,0015	5,4	0,9500	2	2	0,2184	161,9	0,02
BD2-ii	1,0058	12,6	0,8932	1	2	0,1395	115,1	0,01
BD2-iv	1,0058	13,7	0,8849	1	2	0,2252	194,3	0,02
BD3-ii	1,0181	11,8	0,9108	2	2	0,2167	167,3	0,02
BD3-iv	1,0157	25,0	0,8125	1	2	0,1642	150,8	0,02
BEV1-iii	1,0007	12,7	0,8877	2	2	0,1992	155,3	0,02
BEV2-iii	1,0060	12,9	0,8910	2	2	0,1962	151,9	0,02

BEV3-iii	1,0067	11,0	0,9068	2	2	0,3061	250,9	0,03
BPV1-iii	1,0120	13,3	0,8928	2	2	0,2828	232,7	0,02
BPV2-iii	1,0060	24,2	0,8098	1	2	0,2175	204,5	0,02
BPV3-iii	1,0153	10,4	0,9196	1	2	0,3114	264,8	0,03
BSV1-iii	1,0026	13,0	0,8871	1	2	0,1961	167,1	0,02
BSV2-iii	1,0038	13,2	0,8865	1	2	0,5033	462,8	0,05
BSV3-iii	1,0094	10,5	0,9131	1	2	0,2779	235,9	0,02
BTV1-i	1,0123	10,8	0,9137	1	2	0,3373	290,4	0,03
BTV2-i	1,0031	10,9	0,9043	1	2	0,2190	184,5	0,02
BTV3-i	1,0134	9,1	0,9288	2	2	0,1199	78,2	0,01
BUV1-i	1,0087	12,2	0,8990	1	2	0,2044	172,4	0,02
BUV2-i	1,0057	12,4	0,8944	2	2	0,1759	132,5	0,01
BUV3-i	1,0172	10,6	0,9196	1	2	0,1571	127,1	0,01
C. stri. V	1,0102	9,8	0,9203	1	2	0,6779	620,6	0,06
E. arb. V	1,0073	8,8	0,9255	2	2	0,3751	309,5	0,03
E. aust. V	1,0071	8,1	0,9319	1	2	0,3601	305,6	0,03
P. tri. V	1,0177	8,3	0,9397	1	2	0,2932	242,8	0,02
U. m. V	1,0152	8,3	0,9374	2	2	0,5899	506,9	0,05

* no cálculo da concentração de sódio (C_{Na}), a massa de amostra foi metade da que está representada na tabela (ver explicação no subcapítulo 5.2.8.1).

Tabela 30: Resultados da determinação da concentração de sódio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 589,0 nm.

Amostras	m [g bs]	Calibração	Factor de diluição	Absorvância corrigida	$C_{Na\ total}$ [ppm bs]	$X_{Na\ total}$ [% bs]
BAC1-iii	0,4829	3	5	0,8770	1918,3	0,19
BAC3-iii	0,4601	4	5	0,5582	1247,3	0,12
BAV1-iii	0,4940	4	10	0,6648	2782,0	0,28
BAV3-iii	0,4678	3	5	0,5619	1220,0	0,12
BC1-iii	0,4853	3	5	0,8137	1758,9	0,18
BC3-iii	0,4665	3	5	0,5237	1133,4	0,11
BD1-ii	0,4710	4	5	0,6816	1496,8	0,15
BD1-iv	0,4804	4	5	0,0594	90,3	0,01
BD3-ii	0,4555	4	5	0,6927	1573,6	0,16
BD3-iv	0,4728	4	5	0,2835	596,1	0,06
BEV1-iii	0,4835	4	5	0,6731	1439,4	0,14
BEV3-iii	0,4217	3	5	0,6473	1578,1	0,16
BPC1-iii	0,4827	4	5	0,5368	1141,8	0,11
BPC3-iii	0,4825	4	5	0,4280	902,5	0,09

BPV1-iii	0,4893	4	10	0,5685	2390,4	0,24
BPV3-iii	0,4799	3	10	0,5486	2317,5	0,23
BSV1-iii	0,4815	4	5	0,5830	1246,6	0,12
BSV3-iii	0,4813	3	10	0,4832	2013,2	0,20
BTC1-i	0,4930	3	5	0,0652	87,9	0,01
BTC3-i	0,4453	4	5	0,5213	1200,7	0,12
BTV1-i	0,4849	4	5	0,7385	1578,6	0,16
BTV3-i	0,4667	4	5	0,5135	1127,8	0,11
BUC1-i	0,4819	3	10	0,5232	2192,1	0,22
BUC3-i	0,4435	3	10	0,6209	2868,4	0,29
BUV1-i	0,4893	3	5	0,7473	1590,0	0,16
BUV3-i	0,4382	3	10	0,5916	2754,7	0,28
BW1-iii	0,4858	4	5	0,7433	1586,1	0,16
BW3-iii	0,4403	4	10	0,5099	2373,5	0,24
C. stri. C	0,4775	3	5	0,8827	1953,7	0,20
C. stri. V	0,4531	3	5	0,8310	1927,6	0,19
E. arb. C	0,4496	4	5	0,4691	1065,8	0,11
E. arb. V	0,4802	3	5	0,7203	1556,5	0,16
E. aust. C	0,4718	4	10	0,8898	3925,9	0,39
E. aust. V	0,4948	3	5	0,7217	1513,8	0,15
P. tri. C	0,4630	3	5	0,3530	742,9	0,07
P. tri. V	0,4647	4	5	0,5944	1317,7	0,13
U. m. C	0,4678	3	5	0,5458	1182,1	0,12
U. m. V	0,4790	3	5	0,7412	1609,8	0,16

13.Determinação da concentração de magnésio da biomassa

Tabela 31: Resultados da determinação da concentração de magnésio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 285,2 nm.

Amostras	m [g bsar]*	H [% bs]	m [g bs]*	Factor de diluição	Absorvância corrigida	C _{Mg solúvel} [ppm bs]	X _{Mg sol.} [% bs]
BAV1-iii	1,0020	12,1	0,8941	4	0,952	1057,2	0,11
BAV2-iii	1,0019	11,6	0,8981	4	1,356	1842,2	0,18
BAV3-iii	1,0056	10,7	0,9080	2	0,423	157,7	0,02
BD1-ii	1,0017	4,8	0,9556	2	0,543	214,0	0,02
BD1-iv	1,0015	5,4	0,9500	2	0,783	369,2	0,04
BD2-ii	1,0058	12,6	0,8932	2	0,493	199,3	0,02
BD2-iv	1,0058	13,7	0,8849	2	0,822	426,6	0,04

BD3-ii	1,0181	11,8	0,9108	2	0,388	139,3	0,01
BD3-iv	1,0157	25,0	0,8125	2	0,523	238,5	0,02
BEV1-iii	1,0007	12,7	0,8877	4	0,686	648,6	0,06
BEV2-iii	1,0060	12,9	0,8910	2	0,570	246,3	0,02
BEV3-iii	1,0067	11,0	0,9068	2	0,412	152,2	0,02
BPV1-iii	1,0120	13,3	0,8928	2	0,892	478,9	0,05
BPV2-iii	1,0060	24,2	0,8098	2	1,088	718,7	0,07
BPV3-iii	1,0153	10,4	0,9196	2	1,029	580,0	0,06
BSV1-iii	1,0026	13,0	0,8871	4	1,076	1289,6	0,13
BSV2-iii	1,0038	13,2	0,8865	2	0,594	262,8	0,03
BSV3-iii	1,0094	10,5	0,9131	2	0,605	262,1	0,03
BTV1-i	1,0123	10,8	0,9137	2	0,542	223,3	0,02
BTV2-i	1,0031	10,9	0,9043	2	0,426	160,0	0,02
BTV3-i	1,0134	9,1	0,9288	2	0,410	147,6	0,01
BUV1-i	1,0087	12,2	0,8990	2	0,830	426,2	0,04
BUV2-i	1,0057	12,4	0,8944	2	0,509	208,4	0,02
BUV3-i	1,0172	10,6	0,9196	2	0,461	175,9	0,02
C. stri. V	1,0102	9,8	0,9203	2	1,033	583,1	0,06
E. arb. V	1,0073	8,8	0,9255	2	0,878	450,9	0,05
E. aust. V	1,0071	8,1	0,9319	2	0,984	533,8	0,05
P. tri. V	1,0177	8,3	0,9397	2	0,761	357,6	0,04
U. m. V	1,0152	8,3	0,9374	2	0,520	205,0	0,02

* no cálculo da concentração de magnésio (C_{Mg}), a massa de amostra foi metade da que está representada na tabela (ver explicação no subcapítulo 5.2.8.1).

Tabela 32: Resultados da determinação da concentração de magnésio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 285,2 nm.

Amostras	m [g bs]	Factor de diluição	Absorvância corrigida	C_{Mg} total [ppm bs]	X_{Mg} total [% bs]
BAC1-iii	0,4829	4	0,285	247,9	0,02
BAC3-iii	0,4601	4	0,315	289,7	0,03
BAV1-iii	0,4940	4	1,190	1155,6	0,12
BAV3-iii	0,4678	4	0,762	741,7	0,07
BC1-iii	0,4853	4	0,944	906,4	0,09
BC3-iii	0,4665	4	0,842	830,4	0,08
BD1-ii	0,4710	4	0,596	563,1	0,06
BD1-iv	0,4804	4	0,896	864,0	0,09
BD3-ii	0,4555	4	0,693	686,4	0,07
BD3-iv	0,4728	4	0,741	711,7	0,07

BEV1-iii	0,4835	4	1,090	1069,0	0,11
BEV3-iii	0,4217	4	0,596	629,0	0,06
BPC1-iii	0,4827	4	0,489	443,4	0,04
BPC3-iii	0,4825	4	0,672	626,5	0,06
BPV1-iii	0,4893	4	1,082	1047,6	0,10
BPV3-iii	0,4799	4	1,054	1037,0	0,10
BSV1-iii	0,4815	4	1,336	1353,1	0,14
BSV3-iii	0,4813	4	0,789	749,1	0,07
BTC1-i	0,4930	4	0,536	479,5	0,05
BTC3-i	0,4453	4	0,350	335,3	0,03
BTV1-i	0,4849	4	0,503	455,1	0,05
BTV3-i	0,4667	4	0,495	464,7	0,05
BUC1-i	0,4819	4	0,311	272,9	0,03
BUC3-i	0,4435	4	0,393	381,3	0,04
BUV1-i	0,4893	4	0,784	731,7	0,07
BUV3-i	0,4382	4	0,700	721,4	0,07
BW1-iii	0,4858	4	0,534	484,6	0,05
BW3-iii	0,4403	4	0,442	435,9	0,04
C. stri. C	0,4775	4	0,392	353,2	0,04
C. stri. V	0,4531	4	0,749	751,4	0,08
E. arb. C	0,4496	4	0,091	75,5	0,01
E. arb. V	0,4802	4	0,784	745,6	0,07
E. aust. C	0,4718	4	0,329	296,1	0,03
E. aust. V	0,4948	4	0,885	827,4	0,08
P. tri. C	0,4630	4	0,281	254,6	0,03
P. tri. V	0,4647	4	0,601	576,0	0,06
U. m. C	0,4678	4	0,186	161,3	0,02
U. m. V	0,4790	4	0,426	385,1	0,04

14.Determinação da concentração de cálcio da biomassa

Tabela 33: Resultados da determinação da concentração de cálcio solúvel, nas amostras de biomassa da 1ª, 2ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 422,7 nm.

Amostras	m [g bsar]*	H [% bs]	m [g bs]*	Factor de diluição	Absorvância corrigida	C _{Ca} solúvel [ppm bs]	X _{Ca} sol. [% bs]
BAV1-iii	1,0020	12,1	0,8941	4	0,095	1159,5	0,12
BAV2-iii	1,0019	11,6	0,8981	4	0,113	1410,1	0,14
BAV3-iii	1,0056	10,7	0,9080	2	0,026	199,9	0,02

BD1-ii	1,0017	4,8	0,9556	2	0,081	457,0	0,05
BD1-iv	1,0015	5,4	0,9500	2	0,100	578,0	0,06
BD2-ii	1,0058	12,6	0,8932	2	0,061	371,6	0,04
BD2-iv	1,0058	13,7	0,8849	2	0,157	1085,9	0,11
BD3-ii	1,0181	11,8	0,9108	2	0,051	312,5	0,03
BD3-iv	1,0157	25,0	0,8125	2	0,095	638,0	0,06
BEV1-iii	1,0007	12,7	0,8877	4	0,061	747,8	0,07
BEV2-iii	1,0060	12,9	0,8910	2	0,043	279,8	0,03
BEV3-iii	1,0067	11,0	0,9068	2	0,037	247,3	0,02
BPV1-iii	1,0120	13,3	0,8928	2	0,038	255,7	0,03
BPV2-iii	1,0060	24,2	0,8098	2	0,052	357,1	0,04
BPV3-iii	1,0153	10,4	0,9196	2	0,042	266,4	0,03
BSV1-iii	1,0026	13,0	0,8871	4	0,088	1074,8	0,11
BSV2-iii	1,0038	13,2	0,8865	2	0,088	537,8	0,05
BSV3-iii	1,0094	10,5	0,9131	2	0,058	347,5	0,03
BTV1-i	1,0123	10,8	0,9137	2	0,084	496,5	0,05
BTV2-i	1,0031	10,9	0,9043	2	0,065	389,0	0,04
BTV3-i	1,0134	9,1	0,9288	2	0,079	458,3	0,05
BUV1-i	1,0087	12,2	0,8990	2	0,118	742,1	0,07
BUV2-i	1,0057	12,4	0,8944	2	0,050	313,1	0,03
BUV3-i	1,0172	10,6	0,9196	2	0,046	285,2	0,03
C. stri. V	1,0102	9,8	0,9203	2	0,346	3397,6	0,34
E. arb. V	1,0073	8,8	0,9255	2	0,063	369,2	0,04
E. aust. V	1,0071	8,1	0,9319	2	0,052	310,3	0,03
P. tri. V	1,0177	8,3	0,9397	2	0,055	322,6	0,03
U. m. V	1,0152	8,3	0,9374	2	0,035	230,5	0,02

* no cálculo da concentração de cálcio (C_{Ca}), a massa de amostra foi metade da que está representada na tabela (ver explicação no subcapítulo 5.2.8.1).

Tabela 34: Resultados da determinação da concentração de cálcio total, nas amostras de biomassa da 1ª e 3ª amostragem, por espectrofotometria de absorção atômica a comprimento de onda de 422,7 nm.

Amostras	m [g bs]	Factor de diluição	Absorvância corrigida	C_{Ca} total [ppm bs]	X_{Ca} total [% bs]
BAC1-iii	0,4829	4	0,101	1501,3	0,15
BAC3-iii	0,4601	4	0,104	1630,6	0,16
BAV1-iii	0,4940	4	0,354	6726,0	0,67
BAV3-iii	0,4678	4	0,262	4849,2	0,48
BC1-iii	0,4853	4	0,352	6796,6	0,68
BC3-iii	0,4665	4	0,376	7702,7	0,77

Efeito do envelhecimento da biomassa sobre as características do biocombustível

BD1-ii	0,4710	4	0,200	3457,9	0,35
BD1-iv	0,4804	4	0,387	7767,1	0,78
BD3-ii	0,4555	4	0,256	4838,8	0,48
BD3-iv	0,4728	4	0,441	9379,8	0,94
BEV1-iii	0,4835	4	0,197	3307,4	0,33
BEV3-iii	0,4217	4	0,122	2145,0	0,21
BPC1-iii	0,4827	4	0,128	1982,7	0,20
BPC3-iii	0,4825	4	0,159	2563,4	0,26
BPV1-iii	0,4893	4	0,191	3148,4	0,31
BPV3-iii	0,4799	4	0,136	2141,9	0,21
BSV1-iii	0,4815	4	0,399	8066,3	0,81
BSV3-iii	0,4813	4	0,429	8881,6	0,89
BTC1-i	0,4930	4	0,104	1521,8	0,15
BTC3-i	0,4453	4	0,065	970,9	0,10
BTV1-i	0,4849	4	0,121	1847,5	0,18
BTV3-i	0,4667	4	0,165	2769,7	0,28
BUC1-i	0,4819	4	0,070	979,1	0,10
BUC3-i	0,4435	4	0,067	1010,3	0,10
BUV1-i	0,4893	4	0,265	4702,4	0,47
BUV3-i	0,4382	4	0,188	3449,1	0,34
BW1-iii	0,4858	4	0,205	3454,4	0,35
BW3-iii	0,4403	4	0,119	1995,2	0,20
C. stri. C	0,4775	4	0,069	971,5	0,10
C. stri. V	0,4531	4	0,233	4330,4	0,43
E. arb. C	0,4496	4	0,028	337,0	0,03
E. arb. V	0,4802	4	0,155	2498,8	0,25
E. aust. C	0,4718	4	0,060	833,4	0,08
E. aust. V	0,4948	4	0,163	2574,7	0,26
P. tri. C	0,4630	4	0,033	406,7	0,04
P. tri. V	0,4647	4	0,071	1032,4	0,10
U. m. C	0,4678	4	0,029	339,6	0,03
U. m. V	0,4790	4	0,050	659,8	0,07

Anexo E – Calibração e controlo da qualidade analítica

1. Calibração dos ensaios calorimétricos

Tabela 35: Resultados da calibração dos ensaios calorimétricos com ácido benzóico.

calibração	Resultado
1	643,577
2	648,447
3	651,994
4	650,135

2. Calibração e controlo na determinação da concentração de cloreto da biomassa

Tabela 36: Resultados da medição da diferença de potencial dos padrões de calibração através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.

Calibração	Concentração dos padrões [mg Cl/L]	log [Cl ⁻]	Potencial [mV]
1	10	1	232,0
	100	2	174,6
	1000	3	118,0
2	10	1	225,0
	100	2	170,4
	1000	3	115,1

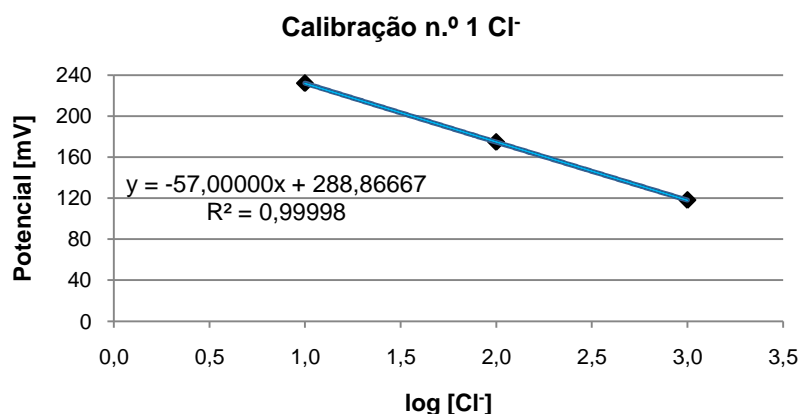


Figura 60 – Recta de calibração n.º 1 para a determinação da concentração de cloreto das amostras de biomassa da 1ª e 2ª amostragem.

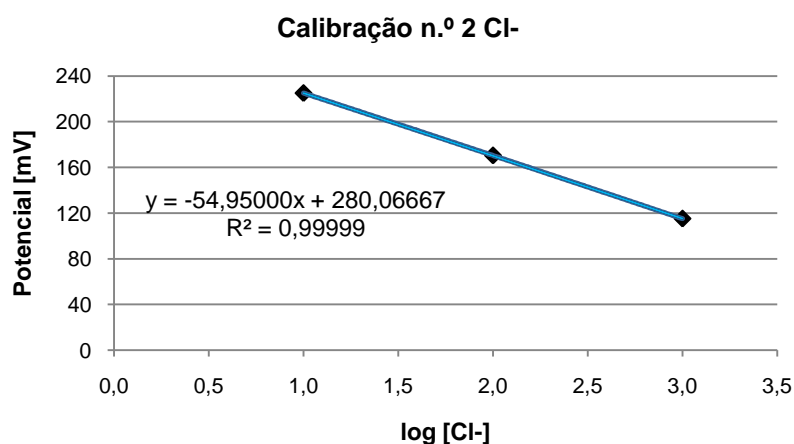


Figura 61 – Recta de calibração n.º 2 para a determinação da concentração de cloreto das amostras de biomassa da 3ª amostragem.

Tabela 37: Resultados da medição da diferença de potencial dos brancos e padrão de 335,7 ppm através do método do eléctrodo selectivo de ião cloreto.

Amostras	Calibração	Factor de diluição	Potencial [mV]	Concentração [mg Cl/L]
Branco 1	1	296,0	2	1,5
Branco 2		294,0	2	1,6
Padrão Cl ⁻ 335,7 ppm		178,5	4	345,4
Branco 3	2	295,0	2	1,1
Padrão Cl ⁻ 335,7 ppm		157,0	2	347,2

3. Calibração e controlo na determinação da concentração de potássio da biomassa

Tabela 38: Resultados da espectrofotometria de emissão atómica, a comprimento de onda de 766,5 nm, para os padrões de calibração de potássio solúvel e total.

		Concentração dos padrões [mg K/L]	Intensidade corrigida
Solúveis	Calibração n.º 1	0,25	0,0967
		0,50	0,2295
		1,00	0,3702
		1,50	0,5444
		2,00	0,7091
		3,00	0,9837
	Calibração n.º 2	0,25	0,0979
		0,50	0,2251
		1,00	0,3627
		1,50	0,5444
		2,00	0,7047
		3,00	0,9853
Totais	Calibração n.º 3	0,25	0,0981
		0,50	0,2301
		1,00	0,3724
		1,50	0,5334
		2,00	0,6936
		3,00	0,9624
	Calibração n.º 4	0,25	0,0986
		0,50	0,2035
		1,00	0,3358
		1,50	0,5043
		2,00	0,6726
		3,00	0,9538

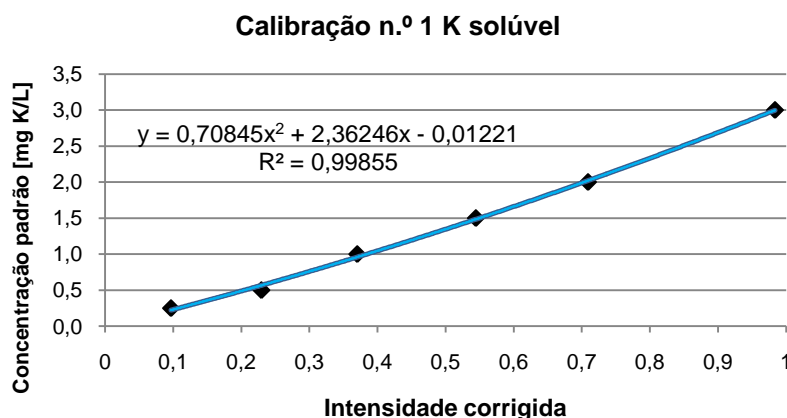


Figura 62 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 1, para a determinação da concentração de potássio solúvel das amostras de biomassa.

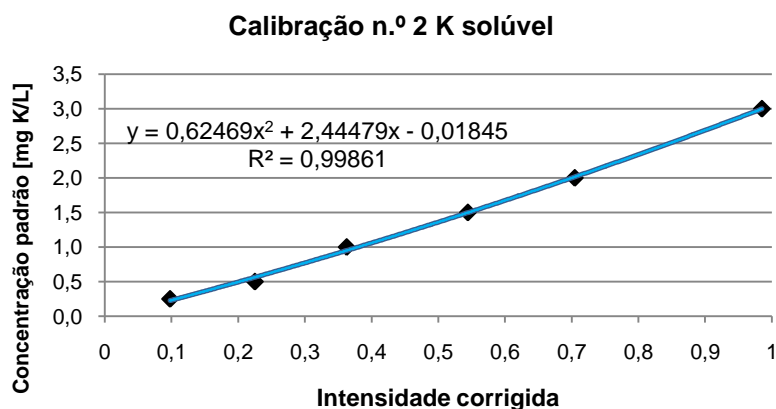


Figura 63 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 2, para a determinação da concentração de potássio solúvel das amostras de biomassa.

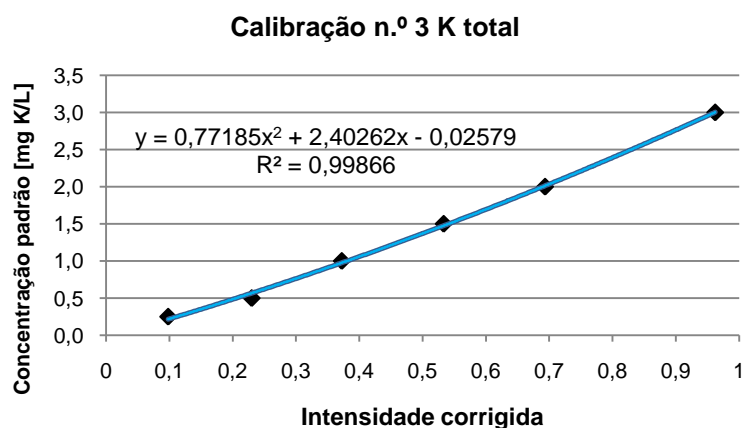


Figura 64 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 3, para a determinação da concentração de potássio total das amostras de biomassa.

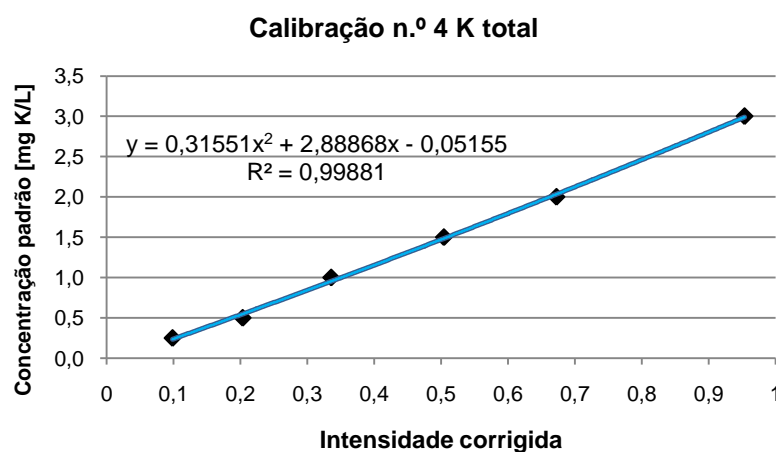


Figura 65 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 4, para a determinação da concentração de potássio total das amostras de biomassa.

Tabela 39: Resultados da espectrofotometria de emissão atómica, a comprimento de onda de 766,5 nm, para os brancos de potássio solúvel e total das diferentes amostragens.

	Amostras	Calibração	Factor de diluição	Intensidade corrigida	Concentração [mg K/L]
Solúveis	Branco 1	1	2	0,0426	0,2
	Branco 2	2	2	0,5457	3,0
	Branco 3	1	2	0,0572	0,3
Totais	Branco 1	3	5	0,3626	4,7
	Branco 3	3	5	0,3838	5,1

4. Calibração e controlo na determinação da concentração de sódio da biomassa

Tabela 40: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 589,0 nm, para os padrões de calibração de sódio solúvel e total.

		Concentração dos padrões [mg Na/L]	Absorvância corrigida
Solúveis	Calibração n.º 1	0,125	0,0637
		0,250	0,1502
		0,500	0,2580
		0,750	0,3705
		1,000	0,4942
		1,500	0,7086
	Calibração n.º 2	0,125	0,0887
		0,250	0,1582
		0,500	0,2733
		0,750	0,3901
		1,000	0,5045
		1,500	0,7276
Totais	Calibração n.º 3	0,125	0,0791
		0,250	0,1493
		0,500	0,2685
		0,750	0,3804
		1,000	0,4937
		1,500	0,7240
	Calibração n.º 4	0,125	0,0701
		0,250	0,1452
		0,500	0,2585
		0,750	0,3633
		1,000	0,4887
		1,500	0,7250

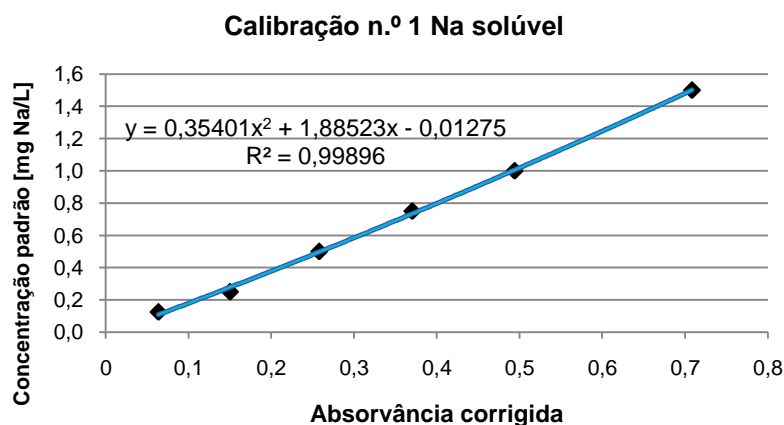


Figura 66 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 1, para a determinação da concentração de sódio solúvel das amostras de biomassa.

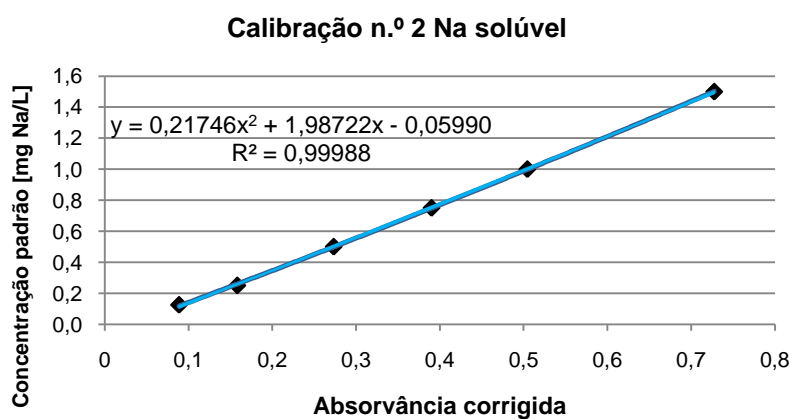


Figura 67 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 2, para a determinação da concentração de sódio solúvel das amostras de biomassa.

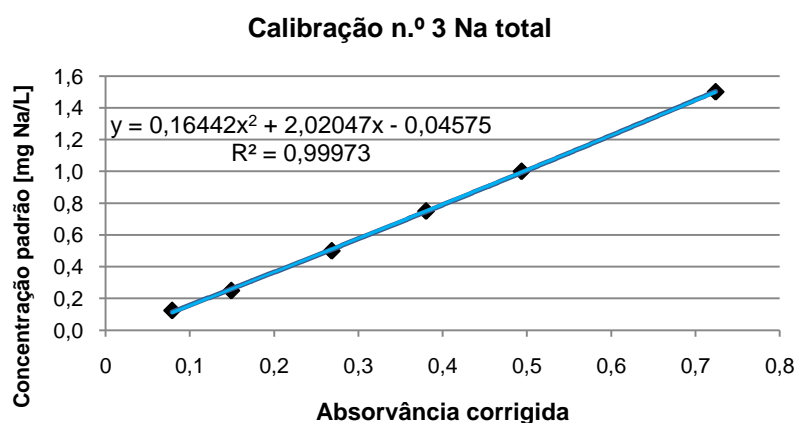


Figura 68 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 3, para a determinação da concentração de sódio total das amostras de biomassa.

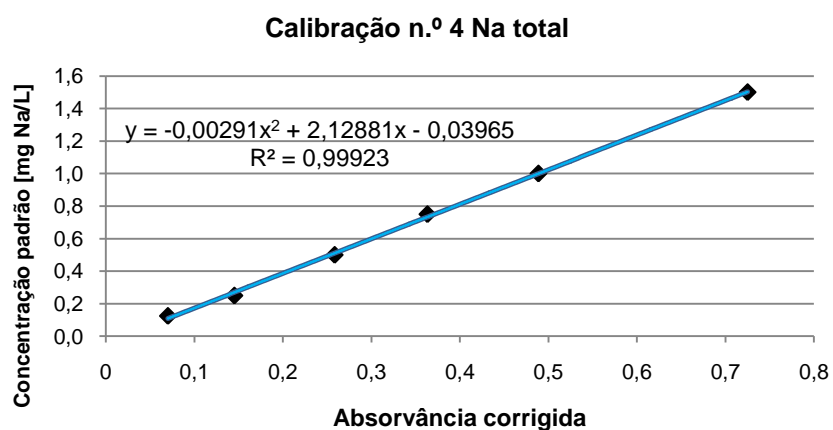


Figura 69 – Polinómio de 2º grau, da calibração n.º 4, para a determinação da concentração de sódio total das amostras de biomassa.

Tabela 41: Resultados da espectrofotometria de absorção atómica, a comprimento de onda de 589,0 nm, para os brancos de sódio solúvel e total das diferentes amostragens.

	Amostras	Calibração	Factor de diluição	Absorvância corrigida	Concentração [mg Na/L]
Solúveis	Branco 1	1	2	0,0084	0,0
	Branco 2	2	2	0,0647	0,1
	Branco 3	1	2	0,1000	0,4
Totais	Branco 1	3	5	0,7271	7,6
	Branco 3	3	5	0,8737	9,2

5. Calibração e controlo na determinação da concentração de magnésio da biomassa

Tabela 42: Resultados da espectrofotometria de absorção atômica, a comprimento de onda de 285,2 nm, para os padrões de calibração de magnésio solúvel e total.

	Concentração dos padrões [mg Mg/L]	Absorvância inicial	Absorvância final	Absorvância média
Solúveis	0,0	0,000	0,000	0,000
	0,1	0,099	0,101	0,100
	0,2	0,203	0,204	0,204
	0,5	0,472	0,476	0,474
	1,0	0,860	0,871	0,866
	1,5	1,062	1,070	1,066
Totais	0,0	0,000	0,000	0,000
	0,1	0,102	0,112	0,107
	0,2	0,200	0,212	0,206
	0,5	0,464	0,477	0,471
	1,0	0,837	0,862	0,850
	1,5	1,291	1,207	1,249

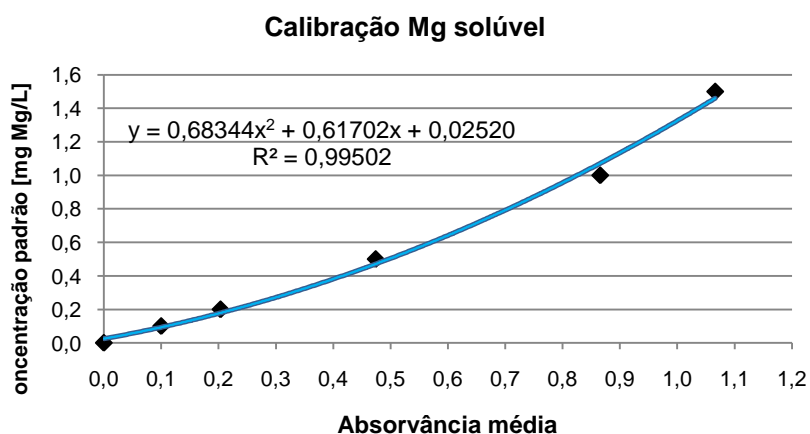


Figura 70 – Polinómio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de magnésio solúvel das amostras de biomassa.

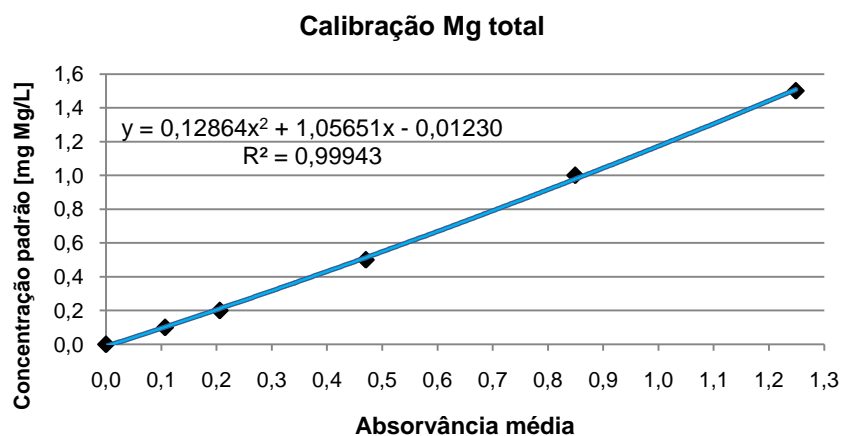


Figura 71 – Polinômio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de magnésio total das amostras de biomassa.

Tabela 43: Resultados da espectrofotometria de absorção atômica, a comprimento de onda de 285,2 nm, para os brancos de magnésio solúvel e total das diferentes amostragens.

	Amostras	Factor de diluição	Absorvância corrigida	Concentração [mg Mg/L]
Solúveis	Branco 1	2	0,006	0,1
	Branco 2	2	0,007	0,1
	Branco 3	2	0,009	0,1
Totais	Branco 1	4	0,136	0,5
	Branco 3	4	0,184	0,7

6. Calibração e controlo na determinação da concentração de cálcio da biomassa

Tabela 44: Resultados da espectrofotometria de absorção atômica, a comprimento de onda de 422,7 nm, para os padrões de calibração de cálcio solúvel e total.

	Concentração dos padrões [mg Ca/L]	Absorvância inicial	Absorvância final	Absorvância média
Solúveis	0,0	0,000	0,000	0,000
	0,5	0,034	0,039	0,037
	1,0	0,061	0,061	0,061
	2,0	0,121	0,122	0,122
	5,0	0,259	0,257	0,258
	10,0	0,418	0,414	0,416
	15,0	0,502	0,503	0,503
Totais	0,0	0,000	0,000	0,000
	1,0	0,060	0,060	0,060
	2,0	0,115	0,115	0,115
	5,0	0,251	0,249	0,250
	10,0	0,392	0,393	0,393
	15,0	0,553	0,558	0,556

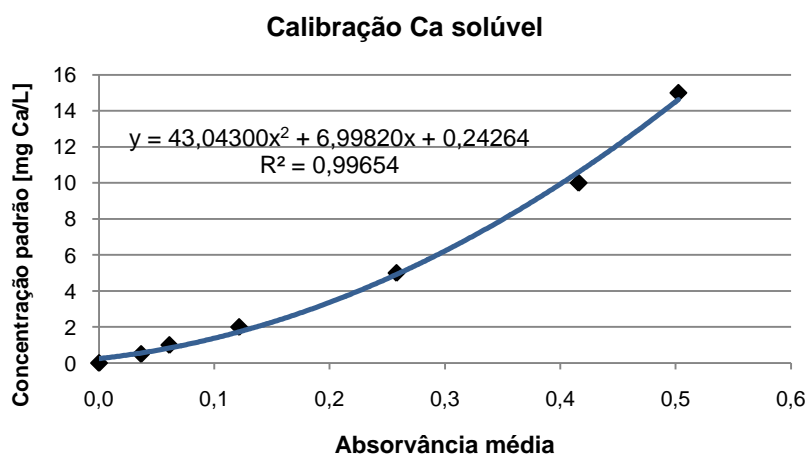


Figura 72 – Polinómio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de cálcio solúvel das amostras de biomassa.

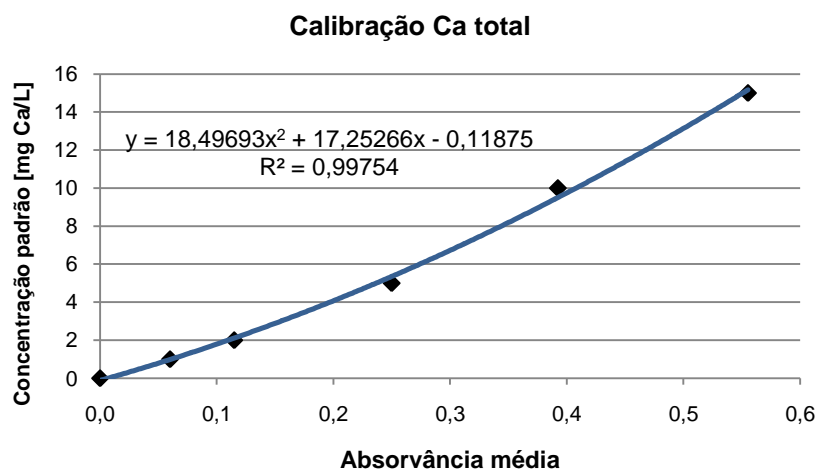


Figura 73 – Polinômio de 2º grau, de calibração, para a determinação da concentração de cálcio total das amostras de biomassa.

Tabela 45: Resultados da espectrofotometria de absorção atômica, a comprimento de onda de 422,7 nm, para os brancos de cálcio solúvel e total das diferentes amostragens.

	Amostras	Factor de diluição	Absorvância corrigida	Concentração [mg Ca/L]
Solúveis	Branco 1	2	0,006	0,6
	Branco 2	2	0,005	0,6
	Branco 3	2	0,007	0,6
Totais	Branco 1	4	0,019	0,9
	Branco 3	4	0,028	1,5